

L8 ANSWER 1 OF 3 CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN
 AN 2003:239915 CAPLUS
 DN 138:264107
 ED Entered STN: 28 Mar 2003
 TI Coating composition for manufacture of porous insulating silica film in wiring structure in semiconductor device
 IN Hanahata, Hiroyuki; Ioka, Takaaki
 PA Asahi Kasei Corporation, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 18 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C09D183-04
 ICS C09D171-00; C09D183-02; C09D183-14; H01L021-316
 CC 76-3 (Electric Phenomena)
 Section cross-reference(s): 37

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 2003089769	A2	20030328	JP 2001-283539	20010918 <--
JP 2001-283539		20010918		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2003089769	ICM	C09D183-04
	ICS	C09D171-00; C09D183-02; C09D183-14; H01L021-316

AB The composition comprises (A) silica precursors containing $R_1nSi(OR_2)_4-n$ (R_1 , R_2 =

monovalent organic residue; $n = 0-3$) and/or $R_3m(R_4O)_3-mSiR_7pSi(OR_5)_3-qR_6q$ (R_3-R_6 = monovalent organic residue; $m, q = 0-2$; $R_7 = O, (CH_2)r$; $r = 1-6$; $p = 0, 1$), their hydrolyzates, and/or their polycondensation products to satisfy Si molar fraction of mono-, di- and trifunctional alkoxysilanes to total Si in mono-, di-, tri-, tetra-, penta- and hexa-functional alkoxysilanes 1-50 mol%, (B) linear or branched polyether block copolymer-containing organic polymers, and (C) organic solvents of alcs., ketones,

amides, and/or esters. The porous insulating film claimed is obtained by coating a substrate with the composition, forming a silica/organic polymer composite film by gelation of the silica precursors, and removing the organic polymers from the composite film. The porous film has low specific dielec. constant and high durability in chemical mech. polishing in Cu wiring process for semiconductor device fabrication and scarcely generates pollutant gases in via-hole formation.

ST semiconductor device wiring porous silica insulator film; silica precursor org polymer coating insulator manuf; alkoxysilane polyether block copolymer coating silica film manuf

IT Silanes

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(alkoxy; alkoxysilane- and organic polymer-containing coating composition

for

manufacture of porous insulating silica film in wiring structure in semiconductor device)

IT Dielectric films

Semiconductor devices

Sol-gel processing

(alkoxysilane- and organic polymer-containing coating composition for manufacture of

porous insulating silica film in wiring structure in semiconductor device)

IT Polyoxyalkylenes, processes

RL: CPS (Chemical process); NUU (Other use, unclassified); PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process); USES (Uses)

(block; alkoxysilane- and organic polymer-containing coating composition for manufacture of porous insulating silica film in wiring structure in semiconductor device)

IT Porous materials
(films; alkoxysilane- and organic polymer-containing coating composition for manufacture of porous insulating silica film in wiring structure in semiconductor device)

IT Films
(porous; alkoxysilane- and organic polymer-containing coating composition for manufacture of porous insulating silica film in wiring structure in semiconductor device)

IT Polysiloxanes, preparation
RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent)
(silicate-, silica precursor; alkoxysilane- and organic polymer-containing coating composition for manufacture of porous insulating silica film in wiring structure in semiconductor device)

IT 24991-55-7, Polyethylene glycol dimethyl ether 106392-12-5, Polyethylene glycol-polypropylene glycol block copolymer
RL: CPS (Chemical process); NUU (Other use, unclassified); PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process); USES (Uses)
(alkoxysilane- and organic polymer-containing coating composition for manufacture of porous insulating silica film in wiring structure in semiconductor device)

IT 7631-86-9P, Silica, uses
RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(alkoxysilane- and organic polymer-containing coating composition for manufacture of porous insulating silica film in wiring structure in semiconductor device)

IT 502612-69-3P, Bis(triethoxysilyl)ethane-dimethyldiethoxysilane-tetraethoxysilane copolymer
RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent)
(silica precursor; alkoxysilane- and organic polymer-containing coating composition for manufacture of porous insulating silica film in wiring structure in semiconductor device)

RN 24991-55-7
RN 106392-12-5
RN 7631-86-9P
RN 502612-69-3P

L8 ANSWER 2 OF 3 WPIX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN
AN 2004-093391 [10] WPIX
DNN N2004-074836 DNC C2004-038163
TI Application composition for insulating-thin film manufacture, comprises silica precursor, organic polymer containing polyether block copolymers and specific organic solvent.
DC A26 A85 G02 L03 U11
PA (ASAHI) ASAHI KASEI KOGYO KK
CYC 1
PI JP 2003089769 A 20030328 (200410)* 18 C09D183-04 <--
ADT JP 2003089769 A JP 2001-283539 20010918
PRAI JP 2001-283539 20010918
IC ICM C09D183-04
ICS C09D171-00; C09D183-02; C09D183-14; H01L021-316
AB JP2003089769 A UPAB: 20040210

NOVELTY - The application composition comprises

- (1) a silica precursor;
- (2) organic polymer which contains at least 2 or more linear or branched polyether block copolymer; and
- (3) at least 1 organic solvent selected from an alcohol group and ketone group solvent, an amido group solvent and an ester-type solvent.

The silica precursor contains specific compound.

DETAILED DESCRIPTION - The application composition comprises a silica precursor, organic polymer which contains at least 2 or more of linear or branched polyether block copolymer and at least 1 organic solvent selected from an alcohol group and ketone group solvent, an amido group solvent and an ester-type solvent. The silica precursor contains at least 1 type of compound chosen from alkoxysilane of formula: $R_1n(Si)(OR_2)_{4-n}$ and/or of formula: $R_3m(R_4O)_3-mSi-(R_7)p-Si(OR_5)_3-qR_6q$, and its hydrolysis substance, and its polycondensate, where R_1-R_6 are univalent organic groups, n is 0-3, R_7 is oxygen atom or $(CH_2)_r-$, where r is 1-6 and p is 0 or 1. The ratio of silicon atom which originates in the alkoxysilane of 1,2,3 functionality and its hydrolysis substance and a polycondensate among the alkoxysilanes, with respect to the sum of silicon atom which originates in the alkoxysilane of 1,2,3 functionality and its hydrolysis substance and a polycondensate among the alkoxysilanes, and the silicon atom which originates in the alkoxysilane of 4,5,6 functionality and its hydrolysis substance and a polycondensate among the alkoxysilanes, is 1-50 mol%.

INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

- (1) porous silica thin film;
- (2) wiring structure; and
- (3) semiconductor component.

USE - For insulating-thin-film manufacture (claimed) for wiring structure used for semiconductor component.

ADVANTAGE - The application composition produces a porous silica thin film having high mechanical strength and low dielectric constant. Gassing during beer formation is reduced and a favorable semiconductor is obtained using the thin film.

Dwg.0/0

FS CPI EPI

FA AB

MC CPI: A05-H01B; A08-R06A; A12-E07C; G02-A05B; L04-C10A; L04-C12A; L04-C12E
EPI: U11-A08A1; U11-C05A; U11-C05D1

L8 ANSWER 3 OF 3 JAPIO (C) 2004 JPO on STN

AN 2003-089769 JAPIO

TI COATING COMPOSITION FOR PRODUCING ELECTRICAL INSULATING THIN FILM

IN HANABATAKE HIROYUKI; IOKA TAKAAKI

PA ASAHI KASEI CORP

PI JP 2003089769 A 20030328 Heisei

AI JP 2001-283539 (JP2001283539 Heisei) 20010918

PRAI JP 2001-283539 20010918

SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 2003

IC ICM C09D183-04

ICS C09D171-00; C09D183-02; C09D183-14; H01L021-316

AB PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition for producing an electrical insulating thin film, capable of producing such a porous silica thin film that is low in relative dielectric constant, has mechanical strength sufficiently endurable to a CMP (chemical-mechanical polishing) operation in a copper wiring process for a semiconductor device, and scarcely generates gas when viae are formed.

SOLUTION: This coating composition for producing the electrical insulating thin film contains a specified organic polymer containing a silica precursor and a polyether block copolymer, an acid catalyst, and a solvent, wherein the silica precursor contains a specified amount of silicon atoms which are derived from a monofunctional, bifunctional, and trifunctional alkoxysilane based on an amount of silicon atoms which are derived from a tetrafunctional, heptafunctional, and hexafunctional alkoxysilane.

10/645581

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19) 【発行国】

日本国特許庁 (J P)

(19)[ISSUING COUNTRY]

Japan Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】

公開特許公報 (A)

(12)[GAZETTE CATEGORY]

Laid-open Kokai Patent (A)

(11) 【公開番号】

特 開
2003-89769(P2003-89769A)

(11)[KOKAI NUMBER]

Unexamined Japanese Patent
2003-89769(P2003-89769A)

(43) 【公開日】

平成 1 5 年 3 月 2 8 日 (2 0 0
3 . 3 . 2 8)

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]

March 28, Heisei 15 (2003. 3.28)

(54) 【発明の名称】

絶縁薄膜製造用の塗布組成物

(54)[TITLE OF THE INVENTION]

The application composition for insulated thin
film manufacture

(51) 【国際特許分類第 7 版】

C09D183/04

171/00

183/02

183/14

H01L 21/316

(51)[IPC INT. CL. 7]

C09D183/04

171/00

183/02

183/14

H01L 21/316

【FI】

C09D183/04

171/00

183/02

183/14

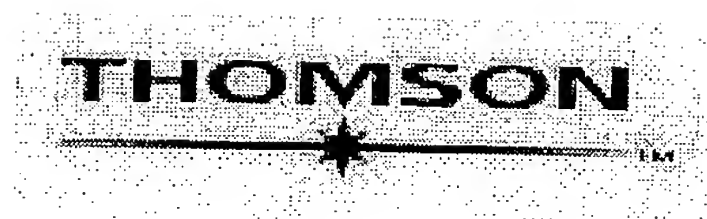
[FI]

C09D183/04

171/00

183/02

183/14



H01L 21/316 G

H01L 21/316 G

【審査請求】 未請求

[REQUEST FOR EXAMINATION] No

【請求項の数】 7

[NUMBER OF CLAIMS] 7

【出願形態】 OL

[FORM OF APPLICATION] Electronic

【全頁数】 18

[NUMBER OF PAGES] 18

(21) 【出願番号】

(21)[APPLICATION NUMBER]

特

願

Japanese

Patent

Application

2001-283539(P2001-283539)

2001-283539(P2001-283539)

(22) 【出願日】

(22)[DATE OF FILING]

平成13年9月18日 (2001. 9. 18)

September 18, Heisei 13 (2001. 9.18)

(71) 【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

[ID CODE]

000000033

000000033

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

旭化成株式会社

Asahi kasei Corp.

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

花畑 博之

Flower garden Hiroyuki

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

井岡 崇明

Ioka Takaaki

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

【テーマコード (参考)】

[THEME CODE (REFERENCE)]

4J038

4J038

5F058

5F058

【F ターム (参考)】

[F TERM (REFERENCE)]

4J038 DF002 DL021 DL031
NA11 NA17 NA214J038 DF002 DL021 DL031 NA11 NA17 NA21
5F058 AA10 AC03 AC10 AF04 AG01 AH025F058 AA10 AC03 AC10 AF04
AG01 AH02 BA20 BC02 BC20

BA20 BC02 BC20 BF46 BH01BJ02

BF46 BH01 BJ02

(57) 【要約】

(57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]

【課題】

[SUBJECT OF THE INVENTION]

多孔性シリカ薄膜の比誘電率が低く、半導体素子の銅配線工程におけるCMP工程に十分耐える機械的強度を有し、かつビア形成時のガス発生が少ない多孔性シリカ薄膜を提供する。

The dielectric constant of a porous silica thin film is low, and it has the mechanical strength which bears enough the CMP process in the copper-wiring process of a semiconductor element, and provides the porous silica thin film with less the gassing at the time of beer formation.

【解決手段】

[PROBLEM TO BE SOLVED]

4～6官能基性のアルコキシシランに由来する珪素原子に対して特定量の1～3官能性のア

It contains the silica precursor containing the silicon atom which originates in the alkoxysilane of the 1-trifunctional property of a specific

ルコキシシランに由来する珪素原子を含有するシリカ前駆体と、ポリエーテルブロックコポリマーを含む特定の有機ポリマーと、酸触媒および溶媒とを含有することを特徴とする絶縁薄膜製造用の塗布組成物。

amount to the silicon atom originating in the alkoxysilane of 4-6 functional-group property, the specific organic polymer containing a polyether block copolymer, and an acidic catalyst and the solvent.

The application composition for insulated thin film manufacture characterized by the above-mentioned.

【特許請求の範囲】

[CLAIMS]

【請求項 1】

[CLAIM 1]

(A) 下記一般式(1)および/または一般式(2)で表されるアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有するシリカ前駆体であって、一般式(1)および/または一般式(2)で表されるアルコキシシランのうち1, 2, 3官能性のアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子と、一般式(1)および/または一般式(2)で表されるアルコキシシランのうち4, 5, 6官能性のアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子との合計に対する一般式(1)および/または一般式(2)で表されるアルコキシシランのうち1, 2, 3官能性のアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子の割合が1～50mol%

(A) It is the silica precursor containing at least 1 type of compound chosen from the alkoxysilane expressed with the following general formula (1) and/or General formula (2) and its hydrolyzate, and a polycondensate, comprised such that inside of the alkoxysilane expressed with General formula (1) and/or General formula (2), the silicon atom originating in 1, 2, the alkoxysilane of trifunctional property and its hydrolyzate, and a polycondensate, inside of the alkoxysilane expressed with General formula (1) and/or General formula (2) The alkoxysilane of 4, 5, and 6 functionality, and Inside of the alkoxysilane expressed with General formula (1) and/or General formula (2) with respect to the sum total with the silicon atom originating in the hydrolyzate and a polycondensate, silica precursor whose ratio of the silicon atom originating in the alkoxysilane of 1, 2, and 3 functionality and its hydrolyzate, and a polycondensate is 1 to 50 mol%,

$$r_1^n(\text{Si})(\text{OR}^2)_{4-n} \quad (1)$$
(R¹ and R² being same or different in the Formula.

1%であるシリカ前駆体と、

$$R^1_n (Si) (OR^2)_{4-n} \quad (1)$$

(式中、 R^1 、 R^2 は同一でも異な
 っているもよく、それぞれ1価
 の有機基を表し、 n は0～3の
 整数である)

$$R^3_m (R^4O)_{3-m} Si - (R^7)_p - Si (OR^5)_{3-q} R^6_q \quad (2)$$

(R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、
 同一でも異なっているもよく、
 それぞれ1価の有機基を示し、
 m および q は、同一でも異なっ
 ているもよく、0～2の数を示
 し、 R^7 は酸素原子-または(CH_2) r -
 で表される基を示し、 r
 は1～6を、 p は0または1を
 示す。)

(B) 直鎖状または分岐状の2
 元以上のポリエーテルブロック
 コポリマーを少なくとも含有す
 る有機ポリマーと、(C) アルコ
 ール系、ケトン系溶媒、アミド
 系溶媒およびエステル系溶媒の
 群から選ばれた少なくとも1種
 の有機溶媒と、を含有すること
 を特徴とする包含する絶縁薄膜
 製造用の塗布組成物。

【請求項2】

請求項1記載の有機ポリマー
 が、直鎖状または分岐状の2元
 以上のブロックコポリマーと有
 機ポリマー末端基の少なくとも

It expresses a respectively monovalent organic
 group, n is the integer of 0-3.)

$$R^3_m (R^4O)_{3-m} Si - (R^7)_p - Si (OR^5)_{3-q} R^6_q$$

(R^3, R^4, R^5 and R^6 being same or different.

A respectively monovalent organic group is
 shown, as for m and q , 1 is may be different, the
 number of 0-2 is shown, r^7 The group
 expressed with oxygen-atom - or (CH_2) r - is
 shown, r is about 1-6, p shows 0 or 1.)

(B) The organic polymer which contains the 2
 elements or more polyether block copolymer of
 a linear or branch at least, (C) Contain at least 1
 type of organic solvent chosen from the group
 of an alcohol type, a ketone solvent, the amido
 type solvent, and ester solvent.

The application composition for insulated thin
 film manufacture which is characterized by the
 above-mentioned and to include.

[CLAIM 2]

A application composition of Claim 1, in which
 the organic polymer of Claim 1 contains the 2
 elements or more block copolymer of a linear or
 branch, and the organic polymer in which at

一つの末端基がシリカ前駆体に
対して化学的に不活性な基を有
する有機ポリマーとを含有する
ことを特徴とする請求項1記載
の塗布組成物。

least 1 terminal group of an organic polymer
terminal group has a chemically inactive group
to the silica precursor.

【請求項3】

請求項1記載の有機ポリマー
が少なくとも1重量%以上の直
鎖状または分岐状の2元以上の
ブロックコポリマーを包含する
ことを特徴とする請求項1ない
し2記載の塗布組成物。

[CLAIM 3]

A application composition of claims 1 thru/or 2,
in which the organic polymer of Claim 1
includes the block copolymer which is 2
elements or more of the linear more than at
least 1weight%, or branch.

【請求項4】

該塗布組成物が少なくとも一
種類の酸を含有することを特徴
とする請求項1～3のいずれか
に記載の塗布組成物。

[CLAIM 4]

A application composition in any one of Claim
1-3, in which this application composition
contains at least 1 type of acid.

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記
載の塗布組成物を基板上に塗布
した後に、シリカ前駆体をゲル
化することにより得られるシリ
カ／有機ポリマー複合薄膜から
有機ポリマーが除去された多孔
性シリカ薄膜。

[CLAIM 5]

The porous silica thin film by which the organic
polymer was removed from the silica / organic
polymer composite thin film obtained by
gelatinizing the silica precursor after applying
the application composition in any one of Claim
1-4 on a base plate.

【請求項6】

請求項5記載の薄膜を絶縁物
として用いることを特徴とする
配線構造体。

[CLAIM 6]

A wiring structure, which uses the thin film of
Claim 5 as an insulator.

【請求項7】

請求項6記載の配線構造体を

[CLAIM 7]

The semiconductor element which includes the

包含してなる半導体素子。

wiring structure of Claim 6.

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

【0001】

[0001]

【発明の属する技術分野】

[TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]

本発明は、薄膜の比誘電率が十分に低く、かつ機械的強度が極めて高い絶縁性薄膜を提供することが可能な塗布組成物に関する。

The dielectric constant of this invention of a thin film is low enough, and
A mechanical strength is related with the application composition which can provide an extremely high insulating thin film.

【0002】

[0002]

【従来の技術】

[PRIOR ART]

多孔性のシリカは軽量、耐熱性などの優れた特性を有するため、構造材料、触媒担体、光学材料などに幅広く用いられている。例えば近年、多孔性のシリカは誘電率を低くできる、という点から期待を集めている。LSIをはじめとする半導体素子の多層配線構造体用の絶縁薄膜素材としては、従来緻密なシリカ膜が一般的に用いられてきた。しかし近年、LSIの配線密度は微細化の一途をたどっており、これに伴って基板上の隣接する配線間の距離が狭まっている。このとき、絶縁体の誘電率が高いと配線間の静電容量が増大し、その結果配線を通じて

Since it has the outstanding properties, such as lightweight and heat resistance, the porous silica is broadly used for a structural material, a catalyst support, optical material, etc.

For example, it attracts anticipation from the point of view that a porous silica can make a dielectric constant low in recent years.

Generally as an insulated thin film raw material for the multilayer-interconnection structures of semiconductor elements including LSI, the silica film precise formerly has been used.

However, the miniaturization of the wiring density of LSI is being enhanced in recent years, the distance during wiring with which it adjoins on a base plate in connection with this is narrow.

At this time, if the dielectric constant of a connector insert is high, the electrostatic

伝達される電気信号の遅延が顕著となるため、問題となっている。このような問題を解決するため、多層配線構造体用の絶縁膜の素材として、誘電率のより低い物質が強く求められている。一方、配線材料として、従来のアルミニウムに代わって、より低抵抗な銅が使われ始めていることも誘電率のより低い物質が求められる理由となっている。

capacitance during wiring will increase, since delay of the electrical signal communicated through wiring as a result becomes remarkable, it has been a problem.

In order to solve such a problem, the lower matter of a dielectric constant is strongly called for as a raw material of the insulation film for multilayer-interconnection structures.

On the other hand, as wiring material, it replaces the aluminum of the past, lower resistance copper is also beginning to be used, it is the reason the lower matter of a dielectric constant is called for.

【0003】

特開平5-85762号公報や国際公開(WO)第99/03926号パンフレットには一般的なアルコキシシランと有機ポリマーの混合系から、誘電率が極めて低く、均一細孔および細孔分布を持った多孔性のシリカを得ようとする方法が開示されている。また特開平4-285081号公報には、アルコキシシランのゾル-ゲル反応を特定の有機ポリマーを共存させて行い、均一な孔径を有する多孔性のシリカを得ようとする方法が開示されている。

[0003]

From the mixture type of the common alkoxysilane in Unexamined-Japanese-Patent No. 5-85762, or international publication (WO) 99th / No. 03926 pamphlet, and an organic polymer, a dielectric constant is very low and the method of obtaining a porous silica with a uniform pore and pore distribution is disclosed. Moreover, it lets a specific organic polymer exist in Unexamined-Japanese-Patent No. 4-285081 together, and performs sol-gel reaction of an alkoxysilane in it, and the method of obtaining the porous silica which has a uniform pore size is disclosed.

【0004】

さらに、特開2001-49184号公報には2官能性、3官能性、4官能性のアルコキシシランの仕込み量を分子内に2個

[0004]

More, in Unexamined-Japanese-Patent No. 2001-49184, it is in the molecule about the amount of preparations of the alkoxysilane of bifunctional, trifunctional property, and 4

の珪素原子を有する 4, 5, 6 functionality.

官能性のアルコキシシランの仕込み量より多くし、有機ポリマーにブロックコポリマーを用いることで、誘電率特性、吸水性に優れ、かつ空隙サイズが小さい低密度膜を形成する方法が開示されている。しかしながら、いずれの方法でも比誘電率が十分に低くかつ経時的に安定であり、かつCMP工程に耐えるような、十分な機械的強度を有する多孔性シリカは得られていない状況にある。尚、本発明においてCMP工程とは、エッチング加工により形成された絶縁薄膜中の溝に配線となる銅を埋め込む場合に、絶縁薄膜上の余分の銅を表面を研磨して平坦化する工程のことである。この工程では、絶縁薄膜のみならず、該薄膜上のバリヤー薄膜（通常は絶縁薄膜上に数百～数千Åの酸化ケイ素を堆積させる）の両方に、圧縮応力とシェア応力がかかるため、絶縁薄膜には機械的強度が必要とされる。

【0005】

さらに、一般にこれらのシリカ／有機ポリマー複合体から有機ポリマーを加熱により除去しようとする場合、450℃以上の加熱温度が必要であることが半導体素子製造プロセス上の大きな

It increases more than the amount of preparations of the alkoxysilane of 4 which has two silicon atoms, 5, and 6 functionality, by using a block copolymer for an organic polymer, it excels in a dielectric-constant property and water absorptivity, and the method of forming a low density film with small pore size is disclosed.

However, for any method, a dielectric constant is low enough, and

It is time-dependently stable.

And the porous silica which has sufficient mechanical strength which bears a CMP process is in the situation which is not acquired. In addition, in this invention, a CMP process is a process which grinds the surface and planarizes excessive copper on an insulated thin film, when embedding copper which is wiring the slot in the insulated thin film formed of etching machining.

In this process, since a compressive stress and shear stress are applied not only to an insulated thin film but to both barrier thin film on this thin film (it usually deposits the silicon oxide of the several hundred - several thousand Angstrom on an insulated thin film), a mechanical strength is needed for an insulated thin film.

[0005]

Furthermore, when heat generally tended to remove an organic polymer from these silicas / organic polymer composite bodies, it had become the major restrictions on a semiconductor-element manufacture process that the heating temperature of 450 degrees C

な制約になっていた。例えば、半導体素子製造プロセスにおいて金属配線の酸化および結晶成長、熱ストレス等を考慮すると、加熱温度の上限は400℃付近、かつ非酸化性の雰囲気推奨されている。しかし、この加熱条件では、上記のシリカ/有機ポリマー複合体は大部分の有機ポリマーが残存、またはチャー化したしまい、たとえば多層配線構造を作成する場合、下層中に残存した有機ポリマー由来のガスが下層から発生し上層の接着力低下や剥離を引き起こす可能性がある。

or more is necessary.

For example, if oxidation and crystal growth of metal wiring, a heat stress, etc. are considered in a semiconductor-element manufacture process, near 400 degree C and a non-oxidizing atmosphere are recommended to the upper limit of heating temperature.

However, on this heat condition, the gas derived from an organic polymer by which most organic polymers remained in the sublayer survival or when it char-ized, for example, the multilayer-interconnection structure was made occurs from a sublayer, and above-mentioned silica / organic polymer composite body may cause an upper adhesive-strength decline and exfoliation.

【0006】

これを解決するため熱的に分解しやすい有機ポリマーを使用するという手段も検討されているが、熱的に有機ポリマーが鋭敏すぎて、取り扱いが著しく危険であったり、ゾルゲル反応触媒によって分子量が低下して成膜性が劣化したり、またシリカ前駆体との相溶性が悪いために、塗布溶液中で沈殿を生じたり、成膜時に分解/揮発して膜が緻密化するなどの問題が生じ、多孔性シリカの作成は困難であった。

[0006]

In order to solve this, means to use the organic polymer which is easy to degrade thermally are also examined.

However, the organic polymer was too sharp thermally and handling was remarkably dangerous.

By the sol-gel reaction catalyst, molecular weight falls and the film-forming property degrades, moreover, since the compatibility with the silica precursor is bad, it produces precipitation in an application solution, at the time of film-forming, it degraded/volatilized, the problem of a film compacting arose, and creation of a porous silica was difficult.

【0007】

[0007]

【発明が解決しようとする課題】 **[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE**

題]

本発明は、上記問題を解決するものであって、多孔性の絶縁性シリカ薄膜の比誘電率が低くて安定で、かつ機械的強度が高く、半導体素子の銅配線工程におけるCMP工程に十分耐え、さらにビア工程における分解ガスの発生が少ない、多孔性の絶縁性シリカ薄膜製造用の塗布組成物を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記の問題点を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、1～3官能性のアルコキシシランの仕込み量を4～6官能性のアルコキシシランの仕込み量より少なくしたシリカ前駆体と、ブロックコポリマーを含む有機ポリマーおよび酸触媒とを含有する絶縁性薄膜製造用塗布組成物が上記課題を解決することを見出し、本発明を完成した。さらに、本発明では、吸湿性の改善も達成し、比誘電率が著しく低い効果も有する。

【0009】

本発明の上記およびその他の諸目的、諸特性ならびに諸利益は、以下に述べる詳細な説明および

INVENTION]

This invention solves the above-mentioned problem, comprised such that the dielectric constant of a porous insulating silica thin film is low, and it is stable, and a mechanical strength is high, and it bears enough the CMP process in the copper-wiring process of a semiconductor element, and provides the porous application composition for insulating silica thin film manufacture with less generating of the cracked gas in a beer process further.

[0008]

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

It repeated earnest examination that it should solve the above-mentioned problem.

As a result, it discovers that the application composition for insulating thin film manufacture containing the silica precursor which made the amount of preparations of the alkoxysilane of 1-trifunctional property fewer than the amount of preparations of the alkoxysilane of four to 6 functionality, and an organic polymer and acidic catalyst including a block copolymer solves the above-mentioned problem, it perfected this invention.

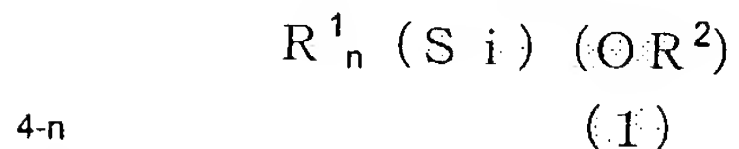
Furthermore, it also attains water-absorbent improvement in this invention, it also has the effect that a dielectric constant is remarkably low.

[0009]

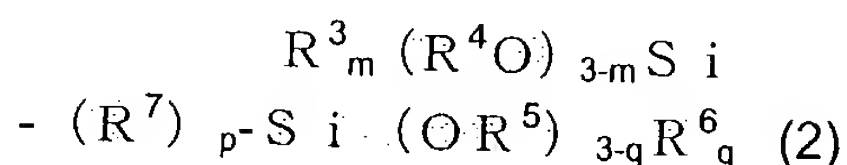
The above of this invention and many other objectives, many properties, and many profits become as is evident from the detailed

請求範囲の記載から明らかになる。即ち本発明は、

1、(A) 下記一般式(1)および/または一般式(2)で表されるアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有するシリカ前駆体であって、一般式(1)および/または一般式(2)で表されるアルコキシシランのうち1, 2, 3官能性のアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子と、一般式(1)および/または一般式(2)で表されるアルコキシシランのうち4, 5, 6官能性のアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子との合計に対する一般式(1)および/または一般式(2)で表されるアルコキシシランのうち1, 2, 3官能性のアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子の割合が1~50 mol%であるシリカ前駆体と、



(式中、 R^1 、 R^2 は同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を表し、 n は0~3の整数である)



explanation which it describes below, and the publication of a generic claim.

Namely, this invention, is the silica precursor containing at least 1 type of compound chosen from the alkoxysilane expressed with 1, the (A) following general formula (1), and/or General formula (2) and its hydrolyzate, and a polycondensate, comprised such that inside of the alkoxysilane expressed with General formula (1) and/or General formula (2), the silicon atom originating in 1, 2, the alkoxysilane of trifunctional property and its hydrolyzate, and a polycondensate, inside of the alkoxysilane expressed with General formula (1) and/or General formula (2)

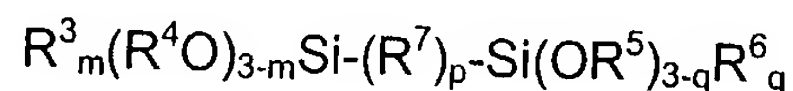
4, 5, the alkoxysilane of six functionality, and Inside of the alkoxysilane expressed with General formula (1) and/or General formula (2) with respect to the sum total with the silicon atom originating in the hydrolyzate and polycondensate

1, 2, the alkoxysilane of trifunctional property, and

Silica precursor whose rate of the silicon atom originating in the hydrolyzate and a polycondensate is 1 to 50 mol%, $r^1_n(Si)(OR^2)_{4-n}$ (1)

(R^1 and R^2 being same or different in the Formula.)

It expresses a respectively monovalent organic group, n is the integer of 0-3.)



(2)

(R^3 , R^4 , R^5 および R^6 は、同一でも異なっているとしてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 m および q は、同一でも異なっているとしてもよく、0~2の数を示し、 R^7 は酸素原子-または (C H_2) r -で表される基を示し、 r は1~6を、 p は0または1を示す。)

(B) 直鎖状または分岐状の2元以上のポリエーテルブロックコポリマーを少なくとも含有する有機ポリマーと、(C) アルコール系、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の有機溶媒と、を含有することを特徴とする包含する絶縁薄膜製造用の塗布組成物。

2、1記載の有機ポリマーが、直鎖状または分岐状の2元以上のブロックコポリマーと有機ポリマー末端基の少なくとも一つの末端基がシリカ前駆体に対して化学的に不活性な基を有する有機ポリマーとを含有することを特徴とする1記載の塗布組成物。

3、1記載の有機ポリマーが少なくとも1重量%以上の直鎖状または分岐状の2元以上のブロックコポリマーを包含することを特徴とする1ないし2記載の塗布組成物。

(R^3, R^4, R^5 and R^6 being same or different.)

A respectively monovalent organic group is shown, as for m and q , 1 is may be different, the number of 0-2 is shown, r^7 shows the group expressed with oxygen-atom - or (CH_2) r -, r is about 1-6, p shows 0 or 1.

(B) The organic polymer which contains the 2 elements or more polyether block copolymer of a linear or branch at least, (C) Contain at least 1 type of organic solvent chosen from the group of an alcohol type, a ketone solvent, the amido type solvent, and ester solvent.

The application composition for insulated thin film manufacture which is characterized by the above-mentioned and to include.

The organic polymer of 2 and 1 contains the 2 elements or more block copolymer of a linear or branch, and the organic polymer in which at least 1 terminal group of an organic polymer terminal group has a chemically inactive group to the silica precursor.

The application composition of 1 characterized by the above-mentioned.

The organic polymer of 3 and 1 includes the block copolymer which is 2 elements or more of the linear more than at least 1weight%, or branch.

The application composition of 1 or 2 characterized by the above-mentioned.

4、該塗布組成物が少なくとも一種類の酸を含有することを特徴とする1～3のいずれかに記載の塗布組成物。

5、1～4のいずれかに記載の塗布組成物を基板上に塗布した後に、シリカ前駆体をゲル化することにより得られるシリカ／有機ポリマー複合薄膜から有機ポリマーが除去された多孔性シリカ薄膜。

6、5記載の薄膜を絶縁物として用いることを特徴とする配線構造体。

7、6記載の配線構造体を包含してなる半導体素子。

4 and this application composition contain at least 1 type of acid.

The application composition in any one of 1-3 characterized by the above-mentioned.

The porous silica thin film by which the organic polymer was removed from the silica / organic polymer composite thin film obtained by gelatinizing the silica precursor after applying the application composition in any one of 5,1-4 on a base plate.

It uses the thin film of 6 and 5 as an insulator.

The wiring structure characterized by the above-mentioned.

The semiconductor element which includes the wiring structure of 7 and 6.

【0010】

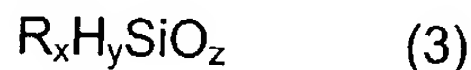
尚、本発明でいう多孔性のシリカとは下記の式(3)で表されたものを主成分とした多孔質のものであることを特徴としている。



(Rは炭素数1～8の直鎖状、分岐上および環状のアルキル基、アール基を表し、 $0 \leq x < 2$ 、 $0 \leq y < 2$ 、 $0 \leq (x+y) < 2$ 、 $1 < z \leq 2$ である)。また、本発明において先記した一般式(1)で表されるアルコキシシランにおいて、 $Si(OR^2)_4$ を4官能性のアルコキシシランと言い、一般式(1)でnが1の場合、即ち $R^1(Si)$

[0010]

In addition, it is characterized by the porous silica as used in the field of this invention being a porous thing which essentially consists of what was expressed with the following formula (3).



(R expressing a C1-8 linear and branch top and an annular alkyl group, and an aryl group.)

It is IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO $x < 2$, IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO $y < 2$, IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO $(x+y) < 2$, and $1 < z$ IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 2.

Moreover, in the alkoxysilane expressed with General formula (1) which the point described in this invention, $Si(OR^2)_4$ called alkoxysilane of four functionality)

It is the alkoxysilane of trifunctional property

(OR^2)₃ を 3 官能性のアルコキシシラン、 n が 2 の場合、即ち $\text{R}^1_2(\text{Si})(\text{OR}^2)_2$ を 2 官能性のアルコキシシラン、 n が 3 の場合、即ち $\text{R}^1_3(\text{Si})(\text{OR}^2)_3$ を 3 官能性のアルコキシシランとする。

about $\text{R}^1(\text{Si})(\text{OR}^2)_3$ when n is 1 in General formula (1), it is a bifunctional alkoxysilane about $\text{R}^1_2(\text{Si})(\text{OR}^2)_2$ when n is 2, when n is 3, let $\text{R}^1_3(\text{Si})(\text{OR}^2)_3$ be the alkoxysilane of monofunctional property.

【0011】

さらに、一般式 (2) で表されるアルコキシシランにおいて、たとえば $m=q=1$ で $\text{R}^3(\text{R}^4\text{O})_2\text{Si}-(\text{R}^7)_p\text{Si}-(\text{OR}^5)_2\text{R}^6$ の化合物を 4 官能性のアルコキシシラン、 $m=0$ 、 $q=1$ または $m=1$ 、 $q=0$ で、 $(\text{R}^4\text{O})_3\text{Si}-(\text{R}^7)_p\text{Si}-(\text{OR}^5)_2\text{R}^6$ の化合物を 5 官能性のアルコキシシラン、 $m=q=0$ で $(\text{R}^4\text{O})_3\text{Si}-(\text{R}^7)_p\text{Si}-(\text{OR}^5)_3$ の化合物を 6 官能性のアルコキシシランとし、一般式 (2) で $m=q=2$ 、すなわち $\text{R}^3_2(\text{R}^4\text{O})_3\text{Si}-(\text{R}^7)_p\text{Si}-(\text{OR}^5)_2\text{R}^6$ を 2 官能性のアルコキシシラン、 $m=2$ 、 $q=1$ または $m=1$ 、 $q=2$ で、 $\text{R}^3_2(\text{R}^4\text{O})_3\text{Si}-(\text{R}^7)_p\text{Si}-(\text{OR}^5)_2\text{R}^6$ の化合物を 3 官能性のアルコキシシランとする。そしてアルコキシシランが加水分解、重縮合してその縮合率が 90% を越えるものを本発明ではシリカという。

[0011]

Furthermore, it sets to the alkoxysilane expressed with General formula (2), for example, it is the compound of $\text{R}^3(\text{R}^4\text{O})_2\text{Si}-(\text{R}^7)_p\text{Si}-(\text{OR}^5)_2\text{R}^6$ at $m=q=1$.

It is the alkoxysilane of four functionality, $m=0$, $q=1$ or $m=1$, and $q=0$, (The compound of $\text{R}^4\text{O})_3\text{Si}-(\text{R}^7)_p\text{Si}-(\text{OR}^5)_2\text{R}^6$ 5 a functional alkoxysilane)

$M=q=0$ (using the compound of $\text{R}^4\text{O})_3\text{Si}-(\text{R}^7)_p\text{Si}-(\text{OR}^5)_3$ as the alkoxysilane of six functionality)

It is in $m=q=2$, i.e., $\text{R}^3_2(\text{R}^4\text{O})_3\text{Si}-(\text{R}^7)_p\text{Si}-(\text{OR}^5)_2\text{R}^6$, at General formula (2).

It is a bifunctional alkoxysilane, $m=2$, $q=1$ or $m=1$, and $q=2$, the compound of $\text{R}^3_2(\text{R}^4\text{O})_3\text{Si}-(\text{R}^7)_p\text{Si}-(\text{OR}^5)_2\text{R}^6$

It considers it as the alkoxysilane of trifunctional property.

And that in which an alkoxysilane hydrolyzes and polycondenses and the rate of fusing exceeds 90% is called silica in this invention.

【0012】

[0012]

以下に本発明に用いる絶縁薄膜製造用塗布組成物（以下、塗布組成物と称する）について説明する。本発明に用いる塗布組成物は、アルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物のうちいずれか1種以上を含有するシリカ前駆体と、有機ポリマーおよび溶媒とを主成分とする。

It demonstrates below the application composition for insulated thin film manufacture (it calls an application composition hereafter) which it uses for this invention.

The application composition which it uses for this invention has as a main component the silica precursor which contains any or 1 or more type among an alkoxysilane and its hydrolyzate, and a polycondensate, and an organic polymer and the solvent.

【0013】

先ず本発明において用いるシリカ前駆体（A）について説明する。本発明において用いることができるシリカ前駆体に含まれる一般式（1）で表されるアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物はその出発原料であるアルコキシシランが4、3、2および1官能性のものである。アルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物を以下、アルコキシシラン等と称する。一般式（1）で表されるアルコキシシランのうち4官能性のアルコキシシランの具体的な例として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ（n-プロポキシ）シラン、テトラ（i-プロポキシ）シラン、テトラ（n-ブトキシ）シラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、

[0013]

It demonstrates silica precursor (A) which it first uses in this invention.

The alkoxysilanes the alkoxysilane expressed with General formula (1) contained in the silica precursor which can be used in this invention and its hydrolyzate, and whose polycondensates are the starting material are 4, 3, 2, and monofunctional property.

It calls an alkoxysilane and its hydrolyzate, and a polycondensate an alkoxysilane etc. hereafter.

It is as a detailed example of the alkoxysilane of four functionality among the alkoxysilanes expressed with General formula (1), a tetra methoxysilane, a tetra ethoxysilane, a tetra (n-propoxy) silane, a tetra (i-propoxy) silane, a tetra (n-butoxy) silane, a tetra-sec-butoxy silane, a tetra-tert-butoxy silane, a tetra methoxysilane, a tetra ethoxysilane, a tetra-n-propoxysilane, a tetra-iso-propoxysilane, a tetra-n-butoxy silane, a tetra-sec-butoxy silane, a tetra-tert-butoxy silane, etc. are mentioned.

テトラ-*n*-プロポキシシラン、
 テトラ-*i s o*-プロポキシシラ
 ン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、
 テトラ-*s e c*-ブトキシシラ
 ン、テトラ-*t e r t*-ブトキシ
 シランなどが挙げられる。

【0014】

一般式(1)で表されるアルコ
 キシシランのうち3官能性のア
 ルコキシシランの具体的な例と
 してトリメトキシシラン、トリ
 エトキシシラン、メチルトリメ
 トキシシラン、メチルトリエト
 キシシラン、エチルトリメトキ
 シシラン、エチルトリエトキシ
 シラン、プロピルトリメトキシ
 シラン、プロピルトリエトキシ
 シラン、イソブチルトリエトキ
 シシラン、シクロヘキシルトリ
 メトキシシラン、フェニルトリ
 メトキシシラン、フェニルトリ
 エトキシシラン、ビニルトリメ
 トキシシラン、ビニルトリエト
 キシシラン、アリルトリメトキ
 シシラン、アリルトリエトキシ
 シラン、メチルトリ-*n*-プロポ
 キシシラン、メチルトリ-*i s o*
 -プロポキシシラン、メチルトリ
 -*n*-ブトキシシラン、メチルト
 リ-*s e c*-ブトキシシラン、メ
 チルトリ-*t e r t*-ブトキシシ
 ラン、エチルトリ-*n*-プロポキ
 シシラン、エチルトリ-*i s o*-
 プロポキシシラン、エチルトリ-
n-ブトキシシラン、エチルトリ

[0014]

It is a trimethoxysilane as a detailed example of
 the alkoxysilane of trifunctional property among
 the alkoxysilanes expressed with General
 formula (1), a triethoxysilane, a methyl
 trimethoxysilane, a methyl triethoxysilane, an
 ethyltrimethoxysilane, an ethyl triethoxysilane, a
 propyl trimethoxysilane, a propyl
 triethoxysilane, an isobutyl triethoxysilane, a
 cyclohexyl trimethoxysilane, a phenyl
 trimethoxysilane, a phenyl triethoxysilane, a
 vinyl trimethoxysilane, a vinyl triethoxysilane, an
 allyl trimethoxysilane, an allyl triethoxysilane, a
 methyl tri-*n*- propoxysilane, a methyl
 tri-*iso*-propoxysilane, a methyl tri-*n*- butoxy
 silane, a methyl tri-*sec*-butoxy silane, a methyl
 tri-*tert*- butoxy silane, an ethyl tri-*n*-
 propoxysilane, an ethyl tri-*iso*-propoxysilane, an
 ethyl tri-*n*- butoxy silane, an ethyl tri-*sec*-butoxy
 silane, an ethyl tri-*tert*- butoxy silane, a *n*- propyl
 tri-*n*- propoxysilane, a *n*- propyl
 tri-*iso*-propoxysilane, a *n*- propyl tri-*n*- butoxy
 silane, a *n*- propyl tri-*sec*-butoxy silane, a *n*-
 propyl tri-*tert*- butoxy silane, an *i*-propyl
 trimethoxysilane, an *i*-propyl triethoxysilane, an
i-propyl tri-*n*- propoxysilane, an *i*-propyl
 tri-*iso*-propoxysilane, an *i*-propyl tri-*n*- butoxy
 silane, an *i*-propyl tri-*sec*-butoxy silane, an
i-propyl tri-*tert*- butoxy silane, *n*- butyl

-s e c-ブトキシシラン、エチルトリ-t e r t-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-i s o-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-s e c-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-t e r t-ブトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-i s o-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-s e c-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-t e r t-ブトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-i s o-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-s e c-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-t e r t-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、s e c-ブチルトリメトキシシラン、s e c-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、s e c-ブチルトリ-i s o-プロポキシシラン、s e c-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、s e c-ブチルトリ-s e c-ブトキシシラン、s e c-ブチルトリ-t e r t-ブトキシシラン、t-trimethoxysilane, n-butyl triethoxysilane, n-butyl tri-n-propoxysilane, a n-butyl tri-iso-propoxysilane, n-butyl tri-n-butoxy silane, a n-butyl tri-sec-butoxy silane, a n-butyl tri-tert-butoxy silane, n-butyl triphenoxysilane, a sec-butyl trimethoxysilane, a sec-butyl-tri-n-propoxysilane, a sec-butyl-tri-iso-propoxysilane, a sec-butyl-tri-n-butoxy silane, a sec-butyl-tri-sec-butoxy silane, a sec-butyl-tri-tert-butoxy silane, t-butyl trimethoxysilane, t-butyl triethoxysilane, t-butyl tri-n-propoxysilane, a t-butyl tri-iso-propoxysilane, t-butyl tri-n-butoxy silane, a t-butyl tri-sec-butoxy silane, a t-butyl tri-tert-butoxy silane, a phenyl tri-n-propoxysilane, a phenyl tri-iso-propoxysilane, a phenyl tri-n-butoxy silane, a phenyl tri-sec-butoxy silane, a phenyl tri-tert-butoxy silane, etc. are mentioned.

ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-i s o-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-s e c-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-t e r t-ブトキシシラン、フェニルトリ-n-プロポキシシラン、フェニルトリ-i s o-プロポキシシラン、フェニルトリ-n-ブトキシシラン、フェニルトリ-s e c-ブトキシシラン、フェニルトリ-t e r t-ブトキシシランなどが挙げられる。

【0015】

アルコキシシラン類の部分加水分解物を原料としてもよい。これら4官能性および3官能性のアルコキシシランの中でも特に好ましいのがテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランである。

[0015]

It is good also considering the partial-hydrolysis thing of alkoxysilanes as a raw material.

A tetra methoxysilane, a tetra ethoxysilane, a trimethoxysilane, a triethoxysilane, a methyl trimethoxysilane, a methyl triethoxysilane, a dimethyl dimethoxysilane, and a dimethyl diethoxysilane are especially preferable among the alkoxysilane of four these functionality and trifunctional property.

【0016】

一般式(1)で表される2官能性のアルコキシシランの具体的な例として、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシ

[0016]

As the detailed example of a bifunctional alkoxysilane expressed with General formula (1), a dimethyl dimethoxysilane, a dimethyl diethoxysilane, a dimethyl di (n- propoxy)

シラン、ジメチルジ (n-プロポキシ) シラン、ジメチルジ (i-プロポキシ) シラン、ジメチルジ (n-ブトキシ) シラン、ジメチルジ (sec-ブトキシ) シラン、ジメチルジ (tert-ブトキシ) シラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジ (n-プロポキシ) シラン、ジエチルジ (i-プロポキシ) シラン、ジエチルジ (n-ブトキシ) シラン、ジエチルジ (sec-ブトキシ) シラン、ジエチルジ (tert-ブトキシ) シラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ (n-プロポキシ) シラン、ジフェニルジ (i-プロポキシ) シラン、ジフェニルジ (n-ブトキシ) シラン、ジフェニルジ (sec-ブトキシ) シラン、ジフェニルジ (tert-ブトキシ) シラン、ジメチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジ (n-プロポキシ) シラン、メチルエチルジ (i-プロポキシ) シラン、メチルエチルジ (n-ブトキシ) シラン、メチルエチルジ (sec-ブトキシ) シラン、メチルエチルジ (tert-ブトキシ) シラン、メチルプロピルジメトキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、メチルプロピジ (n-プロ

silane, a dimethyl di (i- propoxy) silane, a dimethyl di (n- butoxy) silane, a dimethyl di (sec-butoxy) silane, dimethyl di (tert- butoxy silane), a dimethyl dimethoxysilane, a dimethyl diethoxysilane, a dimethyl di (n- propoxy) silane, a dimethyl di (i- propoxy) silane, a dimethyl di (n- butoxy) silane, a dimethyl di (sec-butoxy) silane, dimethyl di (tert- butoxy silane), a diphenyl dimethoxysilane, a diphenyl diethoxysilane, a diphenyl di (n- propoxy) silane, a diphenyl di (i- propoxy) silane, a diphenyl di (n- butoxy) silane, a diphenyl di (sec-butoxy) silane, diphenyl di (tert- butoxy silane), a methyl ethyl dimethoxysilane, a methyl ethyl diethoxysilane, a methyl ethyl di (n- propoxy) silane, a methyl ethyl di (i- propoxy) silane, a methyl ethyl di (n- butoxy) silane, a methyl ethyl di (sec-butoxy) silane, methyl ethyl di (tert- butoxy silane), a methylpropyl dimethoxysilane, a methylpropyl diethoxysilane, a methyl prop- di (n- propoxy) silane, a methyl propyl di (i- propoxy) silane, a methyl propyl di (n- butoxy) silane, a methyl propyl di (sec-butoxy) silane, methyl propyl di (tert- butoxy silane), a methylphenyl dimethoxysilane, a methylphenyl diethoxysilane, a methyl phenyldi (n- propoxy) silane, a methyl phenyldi (i- propoxy) silane, a methyl phenyldi (n- butoxy) silane, a methyl phenyldi (sec-butoxy) silane, methyl phenyldi (tert- butoxy silane), an ethyl phenyldi methoxysilane, an ethyl phenyldi ethoxysilane, an ethyl phenyldi (n- propoxy) silane, an ethyl phenyldi (i- propoxy) silane, the alkyl silane which two alkyl groups or an aryl group connected on silicon atoms, such as an ethyl phenyldi (n- butoxy) silane, an ethyl

ポキシ) シラン、メチルプロピルジ (i-プロポキシ) シラン、メチルプロピルジ (n-ブトキシ) シラン、メチルプロピルジ (sec-ブトキシ) シラン、メチルプロピルジ (tert-ブトキシ) シラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジ (n-プロポキシ) シラン、メチルフェニルジ (i-プロポキシ) シラン、メチルフェニルジ (n-ブトキシ) シラン、メチルフェニルジ (sec-ブトキシ) シラン、メチルフェニルジ (tert-ブトキシ) シラン、エチルフェニルジメトキシシラン、エチルフェニルジエトキシシラン、エチルフェニルジ (n-プロポキシ) シラン、エチルフェニルジ (i-プロポキシ) シラン、エチルフェニルジ (n-ブトキシ) シラン、エチルフェニルジ (sec-ブトキシ) シラン、エチルフェニルジ (tert-ブトキシ) シラン、などのケイ素原子上に2個のアルキル基またはアリール基が結合したアルキルシランなどがある。

phenyldi (sec-butoxy) silane, and ethyl phenyldi (tert-butoxy silane), is mentioned.

【0017】

また、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、メチルビニルジ (n-プロポキシ) シラン、メチル

[0017]

Moreover, a methyl vinyl di methoxysilane, a methyl vinyl di ethoxysilane, a methyl vinyl di (n-propoxy) silane, a methyl vinyl di (i-propoxy) silane, a methyl vinyl di (n-butoxy) silane, a

ビニルジ (i-プロポキシ) シラン、メチルビニルジ (n-ブトキシ) シラン、メチルビニルジ (sec-ブトキシ) シラン、メチルビニルジ (tert-ブトキシ) シラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ (n-プロポキシ) シラン、ジビニルジ (i-プロポキシ) シラン、ジビニルジ (n-ブトキシ) シラン、ジビニルジ (sec-ブトキシ) シラン、ジビニルジ (tert-ブトキシ) シラン、などケイ素原子上に1ないし2個のビニル基が結合したアルキルシランなども好適である。

methyl vinyl di (sec-butoxy) silane, methyl vinyl di (tert-butoxy silane), a divinyl dimethoxysilane, a divinyl diethoxysilane, a divinyl di (n-propoxy) silane, the alkyl silane which the one to two vinyl group connected on silicon atoms, such as a di vinyl di (i-propoxy) silane, a di vinyl di (n-butoxy) silane, a di vinyl di (sec-butoxy) silane, and di vinyl di (tert-butoxy silane), is suitable.

【0018】

一般式(1)で表される1官能性のアルコキシシランの具体例として、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチル (n-プロポキシ) シラン、トリメチル (i-プロポキシ) シラン、トリメチル (n-ブトキシ) シラン、トリメチル (sec-ブトキシ) シラン、トリメチル (tert-ブトキシ) シラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチル (n-プロポキシ) シラン、トリエチル (i-プロポキシ) シラン、トリエチル (n-ブトキシ) シラン、トリエチル (sec-ブトキシ) シラン、トリエチル (tert-ブトキシ) シラン、などケイ素原子上に1ないし2個のビニル基が結合したアルキルシランなども好適である。

[0018]

As the example of the alkoxysilane of monofunctional property expressed with General formula (1), a trimethyl methoxysilane, a trimethyl ethoxysilane, a trimethyl (n-propoxy) silane, a trimethyl (i-propoxy) silane, a trimethyl (n-butoxy) silane, a trimethyl (sec-butoxy) silane, trimethyl (tert-butoxy silane), a triethyl methoxysilane, a triethyl ethoxysilane, a triethyl (n-propoxy) silane, a triethyl (i-propoxy) silane, a triethyl (n-butoxy) silane, a triethyl (sec-butoxy) silane, triethyl (tert-butoxy silane), a tripropyl methoxysilane, a tripropyl ethoxysilane, a tripropyl (n-propoxy) silane, a tripropyl (i-propoxy) silane, a tripropyl (n-butoxy) silane, a tripropyl (sec-butoxy) silane, a tripropyl (tert-butoxy silane), a triphenyl methoxysilane, a triphenyl ethoxysilane, a

キシ) シラン、トリエチル (t e r t-ブトキシシラン)、トリ
 プロピルメトキシシラン、トリ
 プロピルエトキシシラン、トリ
 プロピル (n-プロポキシ) シ
 ラン、トリプロピル (i-プロ
 ポキシ) シラン、トリプロピル
 (n-ブトキシ) シラン、トリ
 プロピル (s e c-ブトキシ) シ
 ラン、トリプロピル (t e r t-
 ブトキシシラン)、トリフェニル
 メトキシシラン、トリフェニル
 エトキシシラン、トリフェニル
 (n-プロポキシ) シラン、ト
 リフェニル (i-プロポキシ)
 シラン、トリフェニル (n-ブ
 トキシ) シラン、トリフェニル
 (s e c-ブトキシ) シラン、ト
 リフェニル (t e r t-ブトキシ
 シラン)、メチルジエチルメトキ
 シシラン、メチルジエチルエト
 キシシラン、メチルジエチル (n
 -プロポキシ) シラン、メチル
 ジエチル (i-プロポキシ) シ
 ラン、メチルジエチル (n-ブ
 トキシ) シラン、メチルジエチ
 ル (s e c-ブトキシ) シラン、
 メチルジエチル (t e r t-ブト
 キシシラン)、メチルジプロピル
 メトキシシラン、メチルジプロ
 ピルエトキシシラン、メチルジ
 プロピル (n-プロポキシ) シ
 ラン、メチルジプロピル (i-
 プロポキシ) シラン、メチルジ
 プロピル (n-ブトキシ) シラ
 ン、メチルジプロピル (s e c-

triphenyl (n- propoxy) silane, a triphenyl (i-
 propoxy) silane, a triphenyl (n- butoxy) silane, a
 triphenyl (sec-butoxy) silane, triphenyl (tert-
 butoxy silane), a methyl dimethyl
 methoxysilane, a methyl dimethyl ethoxysilane,
 a methyl dimethyl (n- propoxy) silane, a methyl
 dimethyl (i- propoxy) silane, a methyl dimethyl
 (n- butoxy) silane, a methyl dimethyl
 (sec-butoxy) silane, methyl dimethyl (tert-
 butoxy silane), a methyl-di propyl
 methoxysilane, a methyl-di propyl ethoxysilane,
 a methyl-di propyl (n- propoxy) silane, a
 methyl-di propyl (i- propoxy) silane, a methyl-di
 propyl (n- butoxy) silane, a methyl-di propyl
 (sec-butoxy) silane, a methyl-di propyl (tert-
 butoxy silane), a methyl diphenyl
 methoxysilane, a methyl diphenyl ethoxysilane,
 a methyl diphenyl (n- propoxy) silane, a methyl
 diphenyl (i- propoxy) silane, a methyl diphenyl
 (n- butoxy) silane, a methyl diphenyl
 (sec-butoxy) silane, methyl diphenyl (tert-
 butoxy silane), an ethyl dimethyl methoxysilane,
 an ethyl dimethyl ethoxysilane, an ethyl
 dimethyl (n- propoxy) silane, an ethyl dimethyl
 (i- propoxy) silane, an ethyl dimethyl (n- butoxy)
 silane, an ethyl dimethyl (sec-butoxy) silane,
 ethyl dimethyl (tert- butoxy silane), an ethyl
 dipropyl methoxysilane, an ethyl dipropyl
 ethoxysilane, an ethyl dipropyl (n- propoxy)
 silane, an ethyl dipropyl (i- propoxy) silane, an
 ethyl dipropyl (n- butoxy) silane, an ethyl
 dipropyl (sec-butoxy) silane, an ethyl dipropyl
 (tert- butoxy silane), an ethyl diphenyl
 methoxysilane, an ethyl diphenyl ethoxysilane,
 an ethyl diphenyl (n- propoxy) silane, an ethyl
 diphenyl (i- propoxy) silane, an ethyl diphenyl

ブトキシ) シラン、メチルジブ (n- butoxy) silane, an ethyl diphenyl
 ロピル (t e r t-ブトキシシラ (sec-butoxy) silane, ethyl diphenyl (tert- butoxy
 ン)、メチルジフェニルメトキシ silane), a propyl dimethyl methoxysilane, a
 シラン、メチルジフェニルエト propyl dimethyl ethoxysilane, a propyl dimethyl
 キシシラン、メチルジフェニル (n- propoxy) silane, a propyl dimethyl (i-
 (n-プロポキシ) シラン、メ propoxy) silane, a propyl dimethyl (n- butoxy)
 チルジフェニル (i-プロポキシ) silane, a propyl dimethyl (sec-butoxy) silane,
 シ) シラン、メチルジフェニル propyl a dimethyl (tert- butoxy silane), a propyl
 (n-ブトキシ) シラン、メチ dimethyl methoxysilane, a propyl dimethyl
 ルジフェニル (s e c-ブトキシ ethoxysilane, a propyl dimethyl (n- propoxy)
 シ) シラン、メチルジフェニル silane, a propyl dimethyl (i- propoxy) silane, a
 (t e r t-ブトキシシラン)、 propyl dimethyl (n- butoxy) silane, a propyl
 エチルジメチルメトキシシラ dimethyl (sec-butoxy) silane, propyl dimethyl
 ン、エチルジメチルエトキシシ (tert- butoxy silane), a propyl diphenyl
 ラン、エチルジメチル (n-ブ methoxysilane, a propyl diphenyl ethoxysilane,
 ロポキシ) シラン、エチルジメ a propyl diphenyl (n- propoxy) silane, a propyl
 チル (i-プロポキシ) シラン、 diphenyl (i- propoxy) silane, a propyl diphenyl
 エチルジメチル (n-ブトキシ) (n- butoxy) silane, a propyl diphenyl
 シラン、エチルジメチル (s e (sec-butoxy) silane, propyl diphenyl (tert-
 c-ブトキシ) シラン、エチルジ butoxy silane) phenyl dimethyl methoxysilane, a
 メチル (t e r t-ブトキシシラ phenyl dimethyl ethoxysilane, a phenyl dimethyl
 ン)、エチルジプロピルメトキシ (n- propoxy) silane, a phenyl dimethyl (i-
 シラン、エチルジプロピルエト propoxy) silane, a phenyl dimethyl (n- butoxy)
 キシシラン、エチルジプロピル silane, a phenyl dimethyl (sec-butoxy) silane,
 (n-プロポキシ) シラン、エ phenyl dimethyl (tert- butoxy silane), a phenyl
 チルジプロピル (i-プロポキシ dimethyl methoxysilane, a phenyl dimethyl
 シ) シラン、エチルジプロピル ethoxysilane, a phenyl dimethyl (n- propoxy)
 (n-ブトキシ) シラン、エチ silane, a phenyl dimethyl (i- propoxy) silane, a
 ルジプロピル (s e c-ブトキシ phenyl dimethyl (n- butoxy) silane, a phenyl
 シ) シラン、エチルジプロピル dimethyl (sec-butoxy) silane, phenyl a dimethyl
 (t e r t-ブトキシシラン)、 (tert- butoxy silane), the phenyldi propyl
 エチルジフェニルメトキシシラ methoxysilane, the phenyldi propyl
 ン、エチルジフェニルエトキシ ethoxysilane, the phenyldi propyl (n- propoxy)
 シラン、エチルジフェニル (n silane, the phenyldi propyl (i- propoxy) silane,
 -プロポキシ) シラン、エチル the phenyldi propyl (n- butoxy) silane, the
 ジフェニル (i-プロポキシ) phenyldi propyl (sec-butoxy) silane, the

シラン、エチルジフェニル (n-phenyl) di propyl (tert- butoxy silane), etc. are
-ブトキシ) シラン、エチルジ mentioned.
フェニル (sec-ブトキシ) シ
ラン、エチルジフェニル (tert-
-ブトキシシラン)、プロピ
ルジメチルメトキシシラン、プロ
ピルジメチルエトキシシラ
ン、プロピルジメチル (n-ブ
ロポキシ) シラン、プロピルジ
メチル (i-プロポキシ) シラ
ン、プロピルジメチル (n-ブ
トキシ) シラン、プロピルジメ
チル (sec-ブトキシ) シラン、
プロピルジメチル (tert-
ブトキシシラン)、プロピルジエ
チルメトキシシラン、プロピル
ジエチルエトキシシラン、プロ
ピルジエチル (n-プロポキシ)
シラン、プロピルジエチル (i
-プロポキシ) シラン、プロピ
ルジエチル (n-ブトキシ) シ
ラン、プロピルジエチル (sec
-ブトキシ) シラン、プロピル
ジエチル (tert-ブトキシシ
ラン)、プロピルジフェニルメト
キシシラン、プロピルジフェニ
ルエトキシシラン、プロピルジ
フェニル (n-プロポキシ) シ
ラン、プロピルジフェニル (i
-プロポキシ) シラン、プロピ
ルジフェニル (n-ブトキシ)
シラン、プロピルジフェニル (sec
-ブトキシ) シラン、プロピ
ルジフェニル (tert-ブトキ
シシラン) フェニルジメチルメ
トキシシラン、フェニルジメチ

ルエトキシシラン、フェニルジメチル (n-プロポキシ) シラン、フェニルジメチル (i-プロポキシ) シラン、フェニルジメチル (n-ブトキシ) シラン、フェニルジメチル (sec-ブトキシ) シラン、フェニルジメチル (tert-ブトキシシラン)、フェニルジエチルメトキシシラン、フェニルジエチルエトキシシラン、フェニルジエチル (n-プロポキシ) シラン、フェニルジエチル (i-プロポキシ) シラン、フェニルジエチル (n-ブトキシ) シラン、フェニルジエチル (sec-ブトキシ) シラン、フェニルジエチル (tert-ブトキシシラン)、フェニルジプロピルメトキシシラン、フェニルジプロピルエトキシシラン、フェニルジプロピル (n-プロポキシ) シラン、フェニルジプロピル (i-プロポキシ) シラン、フェニルジプロピル (n-ブトキシ) シラン、フェニルジプロピル (sec-ブトキシ) シラン、フェニルジプロピル (tert-ブトキシシラン) などが挙げられる。

【0019】

また、ケイ素原子上に 1~3 個のビニル基が結合したアルキルシランなども好適である。具体的には、トリビニルメトキシシラン、トリビニルエトキシシラ

[0019]

Moreover, the alkyl silane which the 1-3 vinyl group connected on the silicon atom is suitable. Specifically, they are a trivinyl methoxysilane and a trivinyl ethoxysilane, a trivinyl (n-propoxy) silane, a trivinyl (i-propoxy) silane, a

ン、トリビニル (n-プロポキシ) シラン、トリビニル (i-プロポキシ) シラン、トリビニル (n-ブトキシ) シラン、トリビニル (sec-ブトキシ) シラン、トリビニル (tert-ブトキシ) シラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチル (n-プロポキシ) シラン、ビニルジメチル (i-プロポキシ) シラン、ビニルジメチル (n-ブトキシ) シラン、ビニルジメチル (sec-ブトキシ) シラン、ビニルジメチル (tert-ブトキシ) シラン、ビニルジエチルメトキシシラン、ビニルジエチルエトキシシラン、ビニルジエチル (n-プロポキシ) シラン、ビニルジエチル (i-プロポキシ) シラン、ビニルジエチル (n-ブトキシ) シラン、ビニルジエチル (sec-ブトキシ) シラン、ビニルジエチル (tert-ブトキシ) シラン、ビニルジプロピルメトキシシラン、ビニルジプロピルエトキシシラン、ビニルジプロピル (n-プロポキシ) シラン、ビニルジプロピル (i-プロポキシ) シラン、ビニルジプロピル (n-ブトキシ) シラン、ビニルジプロピル (sec-ブトキシ) シラン、ビニルジプロピル (tert-ブトキシ) シラン) など挙げられる。

trivinyl (n- butoxy) silane, a trivinyl (sec-butoxy) silane, a trivinyl (tert- butoxy silane), a vinyl dimethyl methoxysilane, a vinyl dimethyl ethoxysilane, a vinyl dimethyl (n- propoxy) silane, a vinyl dimethyl (i- propoxy) silane, a vinyl dimethyl (n- butoxy) silane, a vinyl dimethyl (sec-butoxy) silane, vinyl dimethyl (tert- butoxy silane), a vinyl dimethyl methoxysilane, a vinyl dimethyl ethoxysilane, a vinyl dimethyl (n- propoxy) silane, a vinyl dimethyl (i- propoxy) silane, a vinyl dimethyl (n- butoxy) silane, a vinyl dimethyl (sec-butoxy) silane, vinyl dimethyl (tert- butoxy silane), the vinyl di propyl methoxysilane, the vinyl di propyl ethoxysilane, the vinyl di propyl (n- propoxy) silane, the vinyl di propyl (i- propoxy) silane, the vinyl di propyl (n- butoxy) silane, the vinyl di propyl (sec-butoxy) silane, the vinyl di propyl (tert- butoxy silane), etc. are mentioned.

【0020】

本発明の1官能性および2官能性のアルコキシシランとして、先述したようなアルコキシシランが用いられるが、その中でより好ましいのが、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリプロピルメトキシシラン、トリプロピルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、ジフェニルメチルエトキシシランなどのアルキルシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、エチルフェニルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、エチルフェニルジメトキシシランなどが挙げられる。

[0020]

Like the mentioned above alkoxysilane is used as the monofunctional property and the bifunctional alkoxysilane of this invention. However, one more preferable in it is a trimethyl methoxysilane, A trimethyl ethoxysilane, a triethyl methoxysilane, a triethyl ethoxysilane, a tripropyl methoxysilane, a tripropyl methoxysilane, a tripropyl ethoxysilane, a triphenyl methoxysilane, a triphenyl ethoxysilane, a phenyl dimethyl methoxysilane, a phenyl dimethyl ethoxysilane, a diphenyl methyl methoxysilane, alkyl silanes, such as a diphenyl methyl ethoxysilane, a dimethyl diethoxysilane, a dimethyl diethoxysilane, a dimethyl diethoxysilane, a diphenyl diethoxysilane, a methyl ethyl diethoxysilane, a methylphenyl diethoxysilane, an ethylphenyl diethoxysilane, a dimethyl dimethoxysilane, a dimethyl dimethoxysilane, those, such as a dimethyl dimethoxysilane, a diphenyl dimethoxysilane, a methyl ethyl dimethoxysilane, a methylphenyl dimethoxysilane, and an ethylphenyl dimethoxysilane, is mentioned.

【0021】

また、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジメトキシシラン、エチルジエトキシシラン、プロピルジメトキシシラン、プロピルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、フェニルジエトキシシランなどのケイ素原子に直接水素原子が結合したものも用いることもできる。次に本発明において用いることができる一般式(2)で表されるアルコキシシラン等は、その出発原料であるアルコキシシランが6、5、4、3および2官能性のものである。

【0022】

一般式(2)で表されるアルコキシシランのうち、 R^7 が $-(CH_2)_n$ -の化合物で6、4および2官能性のアルコキシシランの具体例として、6官能性のアルコキシシランの例としてビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリフェノキシシリル)メタン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリフェノキシシリル)エタン、1,3-ビス(トリメトキシシリル)プロパン、1,3-ビス(トリエトキシシリル)プロ

[0021]

Moreover, it can also use one the direct hydrogen atom connected with silicon atoms, such as a methyl-di methoxysilane, a methyl-di ethoxysilane, an ethyl dimethoxysilane, an ethyl diethoxysilane, the propyl di methoxysilane, the propyl di ethoxysilane, the phenyldi methoxysilane, and the phenyldi ethoxysilane. Next, General formula (2) which can be used in this invention

The alkoxysilane whose alkoxysilane expressed with this is the starting material is 6, 5, 4, 3, and 2 functionality.

[0022]

Inside of the alkoxysilane expressed with General formula (2), r^7 is as an example of 6, 4, and a bifunctional alkoxysilane with the compound of $-(CH_2)_n$ -, it is bis (trimethoxysilyl) methane as an example of Alco xylan of six functionality, bis (triethoxysilyl) methane, bis (triphenoxy silyl) methane, the bis (trimethoxysilyl) ethane, the bis (triethoxysilyl) ethane, the bis (triphenoxy silyl) ethane, 1,3-bis (trimethoxysilyl) propane, the 1,3-bis (triethoxysilyl) propane, 1, 3-bis (triphenoxy silyl) propane, 1,4-bis (trimethoxysilyl) benzene, 1,4-bis (triethoxysilyl) benzene.

パン、1, 3-ビス (トリフェ
ノキシシリル) プロパン、1,
4-ビス (トリメトキシシリル)
ベンゼン、1, 4-ビス (トリ
エトキシシリル) ベンゼン。

【0023】

4官能性のアルコキシシランの
例としてビス (ジメトキシメチ
ルシリル) メタン、ビス (ジエ
トキシメチルシリル) メタン、
ビス (ジメトキシフェニルシリ
ル) メタン、ビス (ジエトキシ
フェニルシリル) メタン、ビス
(ジメトキシメチルシリル) エ
タン、ビス (ジエトキシメチル
シリル) エタン、ビス (ジメト
キシフェニルシリル) エタン、
ビス (ジエトキシフェニルシリ
ル) エタン、1, 3-ビス (ジ
メトキシメチルシリル) プロパ
ン、1, 3-ビス (ジエトキシ
メチルシリル) プロパン、1,
3-ビス (ジメトキシフェニル
シリル) プロパン、1, 3-ビス
(ジエトキシフェニルシリル)
プロパンなどが挙げられる。

[0023]

It is bis (dimethoxy methyl silyl) methane as an
example of the alkoxysilane of four functionality,
bis (diethoxy methyl silyl) methane, bis
(dimethoxy phenyl silyl) methane, bis (diethoxy
phenyl silyl) methane, the bis (dimethoxy methyl
silyl) ethane, the bis (diethoxy methyl silyl)
ethane, the bis (dimethoxy phenyl silyl) ethane,
the bis (diethoxy phenyl silyl) ethane, 1,3-bis
(dimethoxy methyl silyl) propane, 1,3- The bis
(diethoxy methyl silyl) propane, the 1, 3-bis
(dimethoxy phenyl silyl) propane, the 1, 3-bis
(diethoxy phenyl silyl) propane, etc. are
mentioned.

【0024】

2官能性のアルコキシシランの
具体例として、ビス (メトキシ
ジメチルシリル) メタン、ビス
(エトキシジメチルシリル) メ
タン、ビス (メトキシジフェニ
ルシリル) メタン、ビス (エト
キシジフェニルシリル) メタン、

[0024]

As an example of a bifunctional alkoxysilane, it
is bis (methoxy dimethyl silyl) methane, bis
(ethoxy dimethyl silyl) methane, bis (methoxy
diphenyl-silyl) methane, bis (ethoxy
diphenyl-silyl) methane, the bis (methoxy
dimethyl silyl) ethane, the bis (ethoxy dimethyl
silyl) ethane, the bis (methoxy diphenyl-silyl)

ビス(メトキシジメチルシリル)エタン、ビス(エトキシジメチルシリル)エタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)エタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)エタン、1, 3-ビス(メトキシジメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(エトキシジメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(メトキシジフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(エトキシジフェニルシリル)プロパンなどが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

一般式(2)で R^7 が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1,

[0025]

R⁷ is as a compound of an oxygen atom at General formula (2), hexa methoxy disiloxane, hexa ethoxy disiloxane, hexa phenoxy disiloxane, 1,1,1,3,3-penta methoxy -3-methyl-di siloxane, 1,1,1,3,3-penta ethoxy -3-methyl-di siloxane, 1,1,1,3,3-penta methoxy-3-phenyldi siloxane, 1,1,1,3,3-penta ethoxy -3- phenyldi siloxane, 1,1,3,3-tetra methoxy -1,3- dimethyl disiloxane, 1,1,3,3-tetra ethoxy -1,3- dimethyl disiloxane, 1,1,3,3-tetra methoxy-1,3-diphenyl disiloxane, 1,1,3,3-tetra ethoxy -1,3- diphenyl disiloxane, 1,1,3-trimethoxy -1,3,3-trimethyl disiloxane, 1,1,3-triethoxy -1,3,3-trimethyl disiloxane, 1,1,3-trimethoxy-1,3,3-triphenyl disiloxane, 1,1,3-triethoxy -1,3,3-triphenyl disiloxane, 1,3-dimethoxy- 1,1,3,3-tetramethyl disiloxane, it can mention, 1,3-diethoxy- 1,1,3,3-tetramethyl disiloxane, a 1,3- dimethoxy-1,1,3,3-tetraphenyl disiloxane, a 1,3- diethoxy-1,1,3,3-tetraphenyl disiloxane, etc.

1, 3 -トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3 -ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。2官能性の化合物としては、3 -ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。

As a bifunctional compound, it can mention a 3-dimethoxy- 1,1,3,3-tetramethyl disiloxane, a 1,3- diethoxy- 1,1,3,3-tetramethyl disiloxane, a 1,3- dimethoxy- 1,1,3,3-tetraphenyl disiloxane, a 1,3- diethoxy- 1,1,3,3-tetraphenyl disiloxane, etc.

【0026】

一般式(2)で、pが0の化合物で6, 5, 4, 3および2官能性のアルコキシシランの具体例として、6官能性のアルコキシシランの具体例としてヘキサメトキシジシラン、ヘキサエト

[0026]

At General formula (2), p is as an example of 6, 5, 4, 3, and a bifunctional alkoxysilane with the compound of 0, it is hexa methoxy disilane as an example of the alkoxysilane of six functionality, it is a 1,1,1,2,2-penta methoxy -2-methyl-di silane as an example of hexa ethoxy

キシジシラン、ヘキサフェニキ
 シジシラン、5官能性のアルコ
 キシシランの具体例として1,
 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ
 -2-メチルジシラン、1, 1,
 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-
 メチルジシラン、1, 1, 1,
 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェ
 ニルジシラン、1, 1, 1, 2,
 2-ペンタエトキシ-2-フェニル
 ジシラン、4官能性のアルコキ
 シシランの具体例として1, 1,
 2, 2-テトラメトキシ-1, 2
 -ジメチルジシラン、1, 1, 2,
 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメ
 チルジシラン、1, 1, 2, 2-
 テトラメトキシ-1, 2-ジフェ
 ニルジシラン、1, 1, 2, 2-
 テトラエトキシ-1, 2-ジフェ
 ニルジシラン、3官能性のアル
 コキシシランの具体例として
 1, 1, 2-トリメトキシ-1,
 2, 2-トリメチルジシラン、
 1, 1, 2-トリエトキシ-1,
 2, 2-トリメチルジシラン、1,
 1, 2-トリメトキシ-1, 2,
 2-トリフェニルジシラン、1,
 1, 2-トリエトキシ-1, 2,
 2-トリフェニルジシラン、2官
 能性のアルコキシシランの具体
 例として1, 2-ジメトキシ-1,
 1, 2, 2-テトラメチルジシラ
 ン、1, 2-ジエトキシ-1, 1,
 2, 2-テトラメチルジシラン、
 1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2,
 2-テトラフェニルジシラン、
 disilane, hexa phenyl rouxii disilane, and the
 alkoxysilane of five functionality, a
 1,1,1,2,2-penta ethoxy -2- methyl-di silane, a
 1,1,1,2,2-penta methoxy -2- phenyl disilane, it is
 a 1,1,2,2-tetra methoxy -1,2- dimethyl disilane
 as an example of a 1,1,1,2,2-penta ethoxy -2-
 phenyl disilane and the alkoxysilane of four
 functionality, a 1,1,2,2-tetra ethoxy -1,2-
 dimethyl disilane, a 1,1,2,2-tetra methoxy -1,2-
 diphenyl disilane, it is a
 1,1,2-trimethoxy-1,2,2-trimethyl disilane as an
 example of a 1,1,2,2-tetra ethoxy -1,2- diphenyl
 disilane and the alkoxysilane of trifunctional
 property, a 1,1,2-triethoxy-1,2,2-trimethyl
 disilane, a 1,1,2-trimethoxy -1,2,2-triphenyl
 disilane, it is a 1,2- dimethoxy-
 1,1,2,2-tetramethyl disilane as an example of a
 1,1,2-triethoxy -1,2,2-triphenyl disilane and a
 bifunctional alkoxysilane, it can
 mention, 1,2-diethoxy- 1,1,2,2-tetramethyl
 disilane, a 1,2- dimethoxy- 1,1,2,2-tetraphenyl
 disilane, a 1,2- diethoxy- 1,1,2,2-tetraphenyl
 disilane, etc.

1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げるができる。

【0027】

以上の一般式(2)で表されるアルコキシシランのうち5官能性および3官能性のアルコキシシランを用いることは好適である。本発明のシリカ前駆体には上記のアルコキシシランおよびその加水分解、重縮合したものうち少なくともいずれか1種以上含んでいる。加水分解物には部分加水分解物も含まれる。例えば、シリカ前駆体(A)に用いられる4官能性のアルコキシシランの場合、4つのアルコキシのすべてが加水分解されている必要はなく、例えば1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいはこれらの混合物が存在していてもかまわない。

【0028】

また、本発明におけるシリカ前駆体(A)に含有される重縮合物とは、シリカ前駆体(A)の加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成したものであるが、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などを表

[0027]

It is suitable to use the alkoxysilane of five functionality and trifunctional property among the alkoxysilanes expressed with the above General formula (2).

The above-mentioned alkoxysilane and one or more kinds of one at least any one hydrolyzed and polycondensed contain in the silica precursor of this invention.

A partial-hydrolysis thing is also contained in a hydrolyzate.

For example, in the case of the alkoxysilane of four functionality used for silica precursor (A)

That by which all four alkoxy does not need to be hydrolyzed, for example, only one piece is hydrolyzed, one by which two or more pieces are hydrolyzed, or these mixtures may exist.

[0028]

Moreover, with the polycondensate which it contains in silica precursor (A) in this invention, the silanol group of the hydrolyzate of silica precursor (A) condenses, and it forms a Si-O-Si bond.

All silanol groups do not need to be condensing, and although one some silanol groups condensed differs from the condensed degree, it expresses a mixture etc.

す。

【0029】

本発明の塗布組成物に含まれるシリカ前駆体は上記一般式(1)、一般式(2)で表されるアルコキシシラン等のうち、4、5、6官能性のアルコキシシラン等に由来する珪素原子と1、2、3官能性アルコキシシラン等に由来する珪素原子との合計に対して、1、2、3官能性アルコキシシラン等に由来する珪素原子が1～50モル%包含されることが特徴である。好ましくは5～30モル%、より好ましくは10～30モル%である。1、2、3官能性アルコキシシランに由来する珪素原子が1モル%未満では薄膜の比誘電率が下がらないし、一方50モル%を超えると薄膜の機械強度が低下してしまうので好ましくない。

【0030】

尚、本発明の1、2、3官能性のアルコキシシランとして、先述したようなアルコキシシランが用いられるが、その中でより好ましいのが、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリプロピルエトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、ジフェニルメチ

[0029]

4, 5, and 6 among the alkoxysilanes by which the silica precursor contained in the application composition of this invention is expressed with above-mentioned General formula (1) and General formula (2) -- it is the characteristics to be included to the sum total of the silicon atom originating in a functional alkoxysilane etc. and the silicon atom originating in 1, 2, a trifunctional property alkoxysilane, etc. 1 to 50 mol % of silicon atoms originating in 1, 2, a trifunctional property alkoxysilane, etc.

Preferably it is 5 to 30 mol %, more preferably, it is 10 to 30 mol %.

Since the mechanical strength of a thin film will fall if the dielectric constant of a thin film does not fall and it exceeds 50 mol % on the other hand if the silicon atom originating in 1, 2, and a trifunctional property alkoxysilane is less than 1 mol %, it is not desirable.

[0030]

In addition, it is as an alkoxysilane of 1 of this invention, 2, and trifunctional property, like the mentioned above alkoxysilane is used.

However, one more preferable in it is a trimethyl ethoxysilane and a triethyl ethoxysilane, a tripropyl ethoxysilane, a triphenyl ethoxysilane, a phenyl dimethyl ethoxysilane, the alkyl silane which three alkyl groups or an aryl group connected with silicon atoms, such as a diphenyl methyl ethoxysilane, directly, a

ルエトキシシランなどのケイ素原子に直接3個のアルキル基またはアリール基が結合したアルキルシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、エチルフェニルジエトキシシランなどのケイ素原子に直接2個のアルキル基またはアリール基が結合したアルキルシラン、さらに、前述したケイ素原子に直接1個のアルキル基またはアリール基が結合したアルコキシシランが挙げられる。

dimethyl diethoxysilane, a dimethyl diethoxysilane, a dimethyl diethoxysilane, a diphenyl diethoxysilane, a methyl ethyl diethoxysilane, a methylphenyl diethoxysilane, the alkyl silane which two alkyl groups or an aryl group connected with silicon atoms, such as an ethylphenyl diethoxysilane, directly, and the alkoxysilane which one alkyl group or an aryl group connected with the silicon atom mentioned above directly more are mentioned.

【0031】

また、メチルジエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシランなどのケイ素原子に直接水素原子が結合したものも用いることもできる。さらに、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)エタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)エタン、1,3-ビス(エトキシジメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(エトキシジフェニルシリル)プロパン、3-ジエトキシ-1,1,3,3-テトラメチ

[0031]

Moreover, it can also use one the direct hydrogen atom connected with silicon atoms, such as a methyl-di ethoxysilane, a dimethyl vinyl methoxysilane, and a dimethyl vinyl ethoxysilane.

Furthermore, bis (ethoxy dimethyl silyl) methane, bis (ethoxy diphenyl-silyl) methane, the bis (ethoxy dimethyl silyl) ethane, the bis (ethoxy diphenyl-silyl) ethane, the 1, 3-bis (ethoxy dimethyl silyl) propane, 1, 3-bis (ethoxy diphenyl-silyl) Propane, a 3-diethoxy-1,1,3,3-tetramethyl disiloxane, a 1,3- diethoxy-1,1,3,3-tetraphenyl disiloxane, it can use conveniently a 1,2- diethoxy-1,1,2,2-tetramethyl disilane, a 1,2- diethoxy-1,1,2,2-tetraphenyl disilane, etc.

ルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを好適に用いることができる。

【0032】

これらの中で特に好ましいアルコキシシランとして、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリプロピルエトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、ジフェニルメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、エチルフェニルジエトキシシランが挙げられる。

[0032]

As an especially preferable alkoxysilane, a trimethyl ethoxysilane, a triethyl ethoxysilane, a tripropyl ethoxysilane, a triphenyl ethoxysilane, a phenyl dimethyl ethoxysilane, a diphenyl methyl ethoxysilane, a dimethyl diethoxysilane, a dimethyl diethoxysilane, a diphenyl diethoxysilane, a methyl ethyl diethoxysilane, a methylphenyl diethoxysilane, and an ethylphenyl diethoxysilane are mentioned in these.

【0033】

本発明では上記のようにシリカ前駆体を制御することと、後述する特定の有機ポリマー、さらには酸との組み合わせによって、比誘電率が著しく低く、モジュラスが高く、かつ、分解ガス発生がすくない多孔性シリカ薄膜が得られる。このようなシリカ前駆体を特定範囲に制御す

[0033]

Controlling the silica precursor as mentioned above in this invention, and the specific organic polymer which it mentions later and the porous silica thin film which a dielectric constant is remarkably low, and a modulus is high, and a degradation gassing furthermore likes with combination with an acid and which is not are obtained.

The polyether block copolymer (it mentions

ることと本発明のポリエーテル
ブロックコポリマー(後述する)
および酸との組み合わせによっ
て、比誘電率が著しく低く、か
つモジュラスの高い多孔性シリ
カ薄膜が得られる。本発明の塗
布組成物中のシリカ前駆体の含
有量は全固形分濃度として表す
ことができる。後述するように
目的とする絶縁性薄膜の膜厚に
もよるが全固形分濃度は2～3
0重量%が好ましく、保存安定
性にも優れる。

【0034】

次に本発明における有機ポリマ
ー(B)について説明する。ま
ず本発明で用いることができる
有機ポリマーのうち、ブロック
コポリマーについて説明する
が、この有機ポリマーは後述す
るような加熱焼成によって塗膜
が多孔性のシリカ薄膜に変換す
る場合に、熱分解温度が低く、
かつシリカ前駆体およびシリカ
との相溶性が適度に良好な、直
鎖状または分岐状の2元以上の
ブロックコポリマーで、ブロッ
ク部が炭素数1～8の直鎖状お
よび環状のオキシアルキレン基
を繰り返し単位とする有機ポリ
マーであり、該ブロックコポリ
マー単位を1本のポリマー鎖中
に60重量%以上含むものであ
る。

later) of controlling such silica precursor in the
specific range, and this invention, and
combination with an acid, a porous silica thin
film with a remarkably low and dielectric
constant and a high modulus is obtained.

It can express the content of the silica precursor
in the application composition of this invention
as total-solid concentration.

It is based on the film thickness of the insulating
thin film which it makes into the objective so that
it may mention later, and as for total-solid
concentration, 2 to 30 weight% is desirable, and
excellent also in storage stability.

[0034]

Next, it demonstrates organic polymer (B) in
this invention.

It demonstrates a block copolymer among the
organic polymers which can be first used by this
invention.

When converting this organic polymer into a
silica thin film with a porous coating film by the
heat baking processing which is mentioned
later, the thermal decomposition temperature is
low, and it is the block copolymer which is 2
elements or more of a linear or branch with a
moderately good compatibility with the silica
precursor and a silica, and a block part is the
organic polymer which makes a repeating unit a
C1-8 linear and annular oxyalkylene group.

It includes 60 weight % or more of this
block-copolymer unit in one polymer chain.

【0035】

ここで、相溶性が適度に良好であるとは、本発明で使用するブロックコポリマーが、シリカ前駆体およびシリカとの親和性が良好なもののことを言う。両者の親和性が適度に良好であると、シリカ前駆体とポリマー間での相分離状態が制御され、その後の工程でブロックコポリマーがシリカから抜き去られて多孔体が形成される場合に極端に大きなまたは小さな孔径を持つ孔がなく、孔径が均一になるので、得られた薄膜の表面平滑性がさらに向上するし、また機械強度も高くなる。

[0035]

Here, the block copolymer which a compatibility uses by this invention moderately as it is good says what has good affinity with the silica precursor and a silica.

Moderately, the phase-separation state between the silica precursor and a polymer is controlled for both affinity as it is good, when a block copolymer is extracted from a silica in a subsequent process and a porous substance is formed, there is no hole with an extremely major also は小さな pore size, and a pore size becomes uniform, therefore, the surface smooth property of the obtained thin film improves further.

Moreover, it also becomes higher a mechanical strength.

【0036】

具体的なブロックコポリマーとしては、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールのような2元ブロックコポリマー、さらにポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールポリエチレングリコールなどの直鎖状の3元ブロックコポリマーのようなポリエーテルブロックコポリマーが挙げられる。さらに、グリセ

[0036]

As a detailed block copolymer, a 2-element block copolymer like polyethyleneglycol polypropylene glycol and polyethyleneglycol polybutylene glycol and also polyethyleneglycol polypropylene glycol polyethyleneglycol, polypropylene glycol polyethyleneglycol polypropylene glycol, polyethyleneglycol polybutylene glycol polyethyleneglycol, etc.

A polyether block copolymer like these linear ternary block copolymers is mentioned.

Furthermore, it is desirable that at least three of the structure which at least 3 of the hydroxyl groups contained in the sugar chain represented by a glycerol, an erythritol, a pentaerythritol, pentitol, the pentose, the hexitol, the hexose, the heptose, etc. and a polymer chain connected and/or the hydroxyl group

ロール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ペンチトール、ペントース、ヘキシトール、ヘキソース、ヘプトースなどに代表される糖鎖に含まれるヒドロキシル基のうちの少なくとも3つとポリマー鎖が結合した構造、及び／又はヒドロキシル酸に含まれるヒドロキシル基とカルボキシル基のうち少なくとも3つがブロックコポリマー鎖が結合した構造であることが好ましい。具体的には分岐状のグリセロールポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、エリスリトールポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリエチレングリコールなどが含まれる。

contained in a hydroxyl acid, and carboxyl groups are the structure which the block-copolymer strand connected.

Specifically branched glycerol polyethyleneglycol polypropylene glycol, erythritol polyethyleneglycol polypropylene glycol polyethyleneglycol, etc. are contained.

【0037】

上記の糖鎖以外でも用いることのできる糖鎖の具体的な例としては、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、スレイトール、マルチトール、アラビトール、ラクチトール、アドニトール、セロビトール、グルコース、フルクトース、スクロース、ラクトース、マンノース、ガラクトース、エリスロース、キシロース、アルロース、リボース、ソルボース、キシロース、アラビノース、イソマルトース、デキストロース、グルコヘプトースなどが挙げられる。また、

[0037]

As a detailed example of the sugar chain which can be used also except the above-mentioned sugar chain, sorbitol, a mannitol, a xylitol, a threitol, a maltitol, the arabitol, lactitol, an adonitol, a cellobitol, the glucose, the fructose, the sucrose, a lactose, the mannose, the galactose, an erythrose, the xylulose, an allulose, the ribose, sorbose, the xylose, the arabinose, the isomaltose, a dextrose, the glucoheptose, etc. are mentioned.

Moreover, as a detailed example of a hydroxyl acid, a citric acid, malic acid, tartaric acid, gluconic acid, glucuronic acid, a gluco heptonic acid, gluco octanoic acid, a threonine acid, the saccharic acid, a galactonic acid, the galactaric

ヒドロキシル酸の具体的な例としてはクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、グルクロン酸、グルコヘプトン酸、グルコオクタン酸、スレオニン酸、サッカリン酸、ガラクトン酸、ガラクトアル酸、ガラクトツロン酸、グリセリン酸、ヒドロキシコハク酸などが挙げられる。

acid, the galacturonic acid, the glyceric acid, hydroxysuccinic acid, etc. are mentioned.

【0038】

さらに、本発明では、脂肪族高級アルコールにアルキレンオキサイドを付加重合させた直鎖状の高級脂肪族／アルキレンオキサイドブロックコポリマーも使用することが可能である。具体的にはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエーテルなどが挙げられる。

[0038]

Furthermore, it can also use linear that it is higher aliphatic / alkylene-oxide block copolymer which carried out the addition polymerization of the alkylene oxide to the aliphatic higher alcohol in this invention.

A polyoxyethylene lauryl ether, a polyoxypropylene lauryl ether, polyoxyethylene oleyl ether, polyoxypropylene oleyl ether, polyoxyethylene cetyl ether, polyoxypropylene cetyl ether, polyoxyethylene stearyl ether, polyoxypropylene stearyl ether, etc. go up specifically.

【0039】

上記のブロックコポリマー末端基は特に限定されないが水酸基はじめ、直鎖状および環状のアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、

[0039]

Although the above-mentioned block-copolymer terminal group in particular is not limited, it is desirable that they are a linear and an annular alkyl-ether group, an alkylester group, an alkylamide group, an alkyl carbonate group, a

アルキルカーボネート基、ウレタン基およびトリアルキルシリル基変性された基であることが好ましい。本発明の塗布組成物中のブロックコポリマーの量は、以下に述べるブロックコポリマー以外の有機ポリマーを含むポリマー全量に対して1重量%以上含まれると、本発明の効果の一つである多孔性シリカ薄膜の吸湿性が著しく抑制され、きわめて低い比誘電率が達成される。1重量%未満であると、本発明の効果が発現されない。より好ましい含有量は5重量%以上である。さらに好ましくは10重量%以上である。

【0040】

本発明において用いられる有機ポリマーは上記ブロックコポリマー以外に、含有されるポリマーがポリマー末端基の少なくとも一つの末端基がシリカ前駆体に対して化学的に不活性な基を有するポリマーであるとより効果を奏する。即ちこのポリマーをブロックコポリマーと併用することにより、シリカ/有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーがより容易に除去される。以下に本発明に用いることができるポリマー末端基の少なくとも一つの末端基がシリカ前駆体に対して化学的に不活性な基を

urethane group, and the group by which trialkylsilyl group modification was carried out at the beginning of a hydroxyl group.

If 1 weight % or more of quantity of the block copolymer in the application composition of this invention is contained to the polymer whole quantity including organic polymers except for the block copolymer which it describes below, the hygroscopic property of the porous silica thin film which is one of the effects of this invention will be controlled remarkably, and a very low dielectric constant will be attained.

The effect of this invention does not express that it is less than 1 weight%.

A more preferable content is 5 weight % or more.

Furthermore, preferably it is 10 weight % or more.

[0040]

The organic polymer used in this invention is other than the above-mentioned block copolymer, it is more effective in the polymer to contain being a polymer in which at least 1 terminal group of a polymer terminal group has a chemically inactive group to the silica precursor.

That is, by using this polymer together with a block copolymer, an organic polymer is more easily removed from a silica / organic polymer composite-body thin film.

At least 1 terminal group of the polymer terminal group which can be used for this invention demonstrates below the polymer which has a chemically inactive group to the silica precursor.

有するポリマーについて説明する。

【0041】

好適なポリマー末端基としては、炭素数1～8の直鎖状、分岐状および環状のアルキルエーテル基、アルキルエステル基およびアルキルアミド基、アルキルカーボネート基があげられる。そして、ポリマーの主鎖骨格構造は特別限定されることはないが、具体例としてポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリジエン、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリビニルアミド、ポリビニルアミン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリハロゲン化ビニル、ポリハロゲン化ビニリデン、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリイミン、ポリイミド、セルロース、およびこれらの誘導体を主なる構成成分とするポリマーが挙げられる。

[0041]

As a suitable polymer terminal group, a branched and annular C1-8 linear and alkyl-ether group, an alkylester group and an alkylamide group, and an alkyl carbonate group are mentioned.

And the principal chain skeletal structure of a polymer is not limited specially.

However, they are a polyether, polyester, and a polycarbonate as an example, a polyanthus hydride, polyamide, a polyurethane, a polyurea, a polyacrylic acid, polyacrylic acid, a polymethacrylic acid, a polymethacrylic acid ester, a polyacrylamide, a polymethacryl amido, polyacrylonitrile, poly methacrylonitrile, polyolefin, a polydien, a polyvinyl ether, a polyvinyl ketone, a polyvinyl amido, a polyvinyl amine, polyvinyl ester, the main polymers which it has as a structural component are mentioned in the polyvinyl alcohol, the polyhalogenated vinyl, a polyhalogenated vinylidene, polystyrene, a polysiloxane, polysulfide, a polysulfone, a poly imine, a polyimide, celluloses, and these derivative.

【0042】

これらのポリマーの構成単位であるモノマーどうしの共重合体や、その他の任意のモノマーとの共重合体を用いてもよい。また有機ポリマーは1種類でも2種類以上を併用してもよい。上記のポリマーの中でも好適に用いられるものは加熱焼成によって消失し多孔質のケイ素酸化物に容易に変換する、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリアンhydライドを主たる構成成分とするもポリマーである。

[0042]

It is sufficient to use the copolymer of the monomers which are the structural units of these polymers, and a copolymer with other monomers as desired.

Moreover, an organic polymer may use 2 or more types together also a 1 type.

One is suitably used among the above-mentioned polymer, it loses by heat baking processing and converts into a porous silicon oxide easily, they are the main polymers which it has as a structural component about an aliphatic polyether, aliphatic polyester, aliphatic polycarbonate, and aliphatic polyanthus hydride.

【0043】

上記ポリマーは単独であっても、複数のポリマーの混合であってもよい。またポリマーの主鎖は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の任意の繰り返し単位を有するポリマー鎖を含んでいてもよい。本発明の脂肪族ポリエーテルの例として、主鎖がポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリイソブチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリジオキソラン、ポリジオキセパンなどのアルキ

[0043]

There may be the above-mentioned polymer independently or mixing of two or more polymers is sufficient as it.

Moreover, the principal chain of a polymer is the range which does not impair the effect of this invention, and may contain the polymer chain which has repeating units as desired other than the above.

In a principal chain, as an example of the aliphatic polyether of this invention, the at least one terminal can mention alkyl ether, an alkylester, an alkylamide, and the thing formed into the alkyl carbonate with the alkylene glycols, such as polyethyleneglycol, polypropylene glycol, polyisobutylene glycol, polytrimethylene glycol, the polytetramethylene glycol, polypenta methylene glycol,

レングリコール類で、そのすくなくとも一つの末端がアルキルエーテル、アルキルエステル、アルキルアミド、アルキルカーボネート化されたものをあげることができる。エーテル、エステル、アミド、カーボネートのグループはポリマー末端の繰り返し単位と直接化学結合していてもいいし、有機基を介して結合していても構わない。

polyhexamethylene glycol, a poly dioxolane, and a poly dioxepane.

The group of ether, ester, an amido, and a carbonate may be carrying out the direct chemical bond to the repeating unit of the polymer terminal, and even if it has connected together through an organic group, it does not care about it.

【0044】

脂肪族ポリエーテルの末端基をエーテル化した例としては、上記アルキレングリコール類の少なくとも一つの末端を例えばメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、グリシジルエーテルなどでエーテルとしたものが挙げられ、具体的には例えば、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリイソブチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールジブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンポリプロピレングリコール

[0044]

As an example which etherified the terminal group of an aliphatic polyether, what used at least 1 terminal of the above-mentioned alkylene glycols as ether by a methyl ether, ethyl ether, propylether, a glycidyl ether, etc. is mentioned, they are polyethyleneglycol monomethyl ether and a polyethyleneglycol dimethyl ether specifically, for example, a polypropylene glycol dimethyl ether, a polyisobutylene glycol-di methyl ether, the polyethyleneglycol diethyl ether, a polyethyleneglycol momoethyl ether, polyethyleneglycol dibutyl ether, a polyethyleneglycol monobutyl ether, a polyethyleneglycol diglycidyl ether, a polyethylene polypropylene glycol dimethyl ether, glycerol polyethyleneglycol trimethyl ether, pentaerythritol polyethylene GURIRU tetramethyl ether, pentitol polyethyleneglycol pentamethyl ether, sorbitol polyethyleneglycol hexamethyl ether, etc. are used especially preferable.

ジメチルエーテル、グリセリン
ポリエチレングリコールトリメ
チルエーテル、ペンタエリスリ
トールポリエチレングリールテ
トラメチルエーテル、ペンチト
ールポリエチレングリコールペ
ンタメチルエーテル、ソルビト
ールポリエチレングリコールヘ
キサメチルエーテルなどが特に
好ましく用いられる。

【0045】

末端にエステル基を持つ脂肪族
ポリエーテル類としては、上記
アルキレングリコール類の少な
くとも一つの末端を例えば、酢
酸エステル、プロピオン酸エス
テル、アクリル酸エステル、メ
タクリル酸エステル、安息香酸
エステルとしたものなどが挙げ
られる。また、アルキレングリ
コール類の末端をカルボキシメ
チルエーテル化し、この末端の
カルボキシル基をアルキルエス
テル化したものも好適に用いら
れる。

【0046】

具体的には例えば、ポリエチレ
ングリコールモノ酢酸エステ
ル、ポリエチレングリコールジ
酢酸エステル、ポリプロピレン
グリコールモノ酢酸エステル、
ポリプロピレングリコールジ酢
酸エステル、ポリエチレングリ
コールジ安息香酸エステル、ポ

[0045]

As aliphatic polyethers which have ester group
in the terminal, what made at least 1 terminal of
the above-mentioned alkylene glycols an
acetate ester, propionic-acid ester, acrylate, a
methacrylic ester, and benzoate is mentioned.
Moreover, one formed the terminal of the
alkylene glycols into the carboxy methyl ether,
and alkylester-ized the carboxyl group of this
terminal is also used suitably.

[0046]

They are a polyethyleneglycol mono acetate
ester, a polyethylene glycol di-acetate, a
polypropylene glycol mono acetate ester, a
polypropylene glycol di-acetate, polyethylene
glycol-di benzoate, polyethyleneglycol
di-acrylic-acid ester, a polyethyleneglycol mono
methacrylic ester, and polyethyleneglycol
dimethacrylic-acid ester specifically, for

リエチレングリコールジアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールビスカルボキシメチルエーテルジメチルエステル、ポリプロピレングリコールビスカルボキシメチルエーテルジメチルエステル、グリセリンポリエチレングリコールトリ酢酸エステル、ペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラ酢酸エステル、ペンチトールポリエチレングリコールペンタ酢酸エステル、ソルビトールポリエチレングリコールヘキサ酢酸エステルなどが好ましい例として挙げられる。

example, polyethyleneglycol bis carboxymethyl ether dimethyl ester, polypropylene glycol bis carboxymethyl ether dimethyl ester, a glycerol polyethyleneglycol tri acetate ester, a pentaerythritol polyethyleneglycol tetra acetate ester, a pentitol polyethyleneglycol penta acetate ester, a sorbitol polyethyleneglycol hexa acetate ester, etc. are mentioned as a desirable example.

【0047】

末端にアミド基を持つ脂肪族ポリエーテル類としては、上記のアルキレングリコール類の少なくとも一つの末端をカルボキシメチルエーテル化し、そのあとでアミド化する方法、ヒドロキシ末端をアミノ基変性したあとにアミド化する方法、などが挙げられ、具体的には、ポリエチレングリコールビス（カルボキシメチルエーテルジメチルアミド）、ポリプロピレングリコールビス（カルボキシメチルエーテルジメチルアミド）、ポリエチレングリコールビス（カルボキシ

[0047]

As aliphatic polyethers which have an amide group in the terminal, it forms at least 1 terminal of the above-mentioned alkylene glycols into a carboxy methyl ether, the method of amidating, after carrying out amino-group modification of the method and hydroxy terminal which it amidates after it etc. is mentioned, specifically, it is polyethyleneglycol bis (carboxymethyl ether dimethyl amido), polypropylene glycol bis (carboxymethyl ether dimethyl amido), polyethyleneglycol bis (carboxymethyl ether diethyl amido), glycerol polyethyleneglycol tri carboxymethyl ether dimethyl amido, pentaerythritol polyethyleneglycol tetra carboxymethyl ether dimethyl amido, a pentitol

メチルエーテルジエチルアミド)、グリセリンポリエチレングリコールトリカルボキシメチルエーテルジメチルアミド、ペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラカルボキシメチルエーテルジメチルアミド、ペンチトールポリエチレングリコールペンタカルボキシメチルエーテルジメチルアミド、ソルビトールポリエチレングリコールヘキサカルボキシメチルエーテルジメチルアミドなどが好適に用いられる。

【0048】

末端にアルキルカーボネート基を持つ脂肪族ポリエーテル類としては、例えば上記アルキレングリコール類の少なくとも一つの末端に、ホルミルエステル基をつける方法が挙げられ、具体的には、ビスメトキシカルボニルオキシポリエチレングリコール、ビスエトキシカルボニルオキシポリエチレングリコール、ビスエトキシカルボニルオキシポリプロピレングリコール、ビstert-ブトキシカルボニルオキシポリエチレングリコールなどが挙げられる。さらに末端にウレタン基やトリアルキルシリル基で変性した脂肪族ポリエーテル類も使用することができる。トリアルキルシリル変性ではトリメチルシリル変性が特

[0048]

As aliphatic polyethers which have an alkyl carbonate group in the terminal, the method of attaching formyl ester group to at least 1 terminal of the above-mentioned alkylene glycols is mentioned, for example, specifically, bis methoxy carbonyloxy polyethyleneglycol, bis ethoxycarbonyl oxy polyethyleneglycol, bis ethoxycarbonyl oxy polypropylene glycol, bis tert- butoxy carbonyloxy polyethyleneglycol, etc. are mentioned.

Furthermore, it can use the aliphatic polyethers which modified with the urethane group or the trialkylsilyl group for the terminal.

In trialkylsilyl modification, trimethyl-silyl modification is especially preferable and this can modify by the trimethylchlorosilane, a trimethyl chloro silyl acetamide or a hexamethyldisilazane, etc.

に好ましく、これはトリメチルクロロシランやトリメチルクロシリルアセトアミドまたはヘキサメチルジシラザンなどによって変性できる。

【0049】

脂肪族ポリエステル为例として、ポリグリコリド、ポリカプロラクトン、ポリピバロラクトン等のヒドロキシカルボン酸の重縮合物やラクトンの開環重合物、およびポリエチレンオキサレート、ポリエチレンスクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンアジペート、ポリオキシジエチレンアジペート等のジカルボン酸とアルキレングリコールとの重縮合物、ならびにエポキシドと酸無水物との開環共重合物であって、該ポリマーの少なくとも一つの末端にアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基さらにはトリアルキルシリル基で変性されたものを挙げるることができる。

[0049]

As an example of aliphatic polyester, they are the polycondensate of dicarboxylic acid, such as the polycondensate of hydroxycarboxylic acid, such as a poly glycolide, a polycaprolactone, and a poly pivalolactone, the ring-opening polymer of lactone and a polyethylene oxalate, a polyethylene succinate, a polyethylene adipate, a polyethylene sebacate, a polypropylene adipate, and the polyoxy diethylene adipate, and the alkylene glycol, and the ring-opening copolymer of epoxide and an acid anhydride, comprised such that it can mention what modified with an alkyl-ether group, an alkylester group, the alkylamide group, the alkyl carbonate group, the urethane group, and also the trialkylsilyl group to at least 1 terminal of this polymer.

【0050】

脂肪族ポリカーボネートの例としては、主鎖部分としてポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリ

[0050]

As an example of an aliphatic polycarbonate, it can mention polycarbonates, such as a polyethylene carbonate, a polypropylene carbonate, a polypenta methylene carbonate, and a polyhexamethylene carbonate, as

ヘキサメチレンカーボネート等のポリカーボネートを挙げることができ、該ポリマーの少なくとも一つの末端にアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基さらにはトリアルキルシリル基で変性されたものを挙げることができる。

【0051】

脂肪族ポリアンhydrideの例としては、主鎖部分としてポリマロニルオキシド、ポリアジポイルオキシド、ポリピメロイルオキシド、ポリスベロイルオキシド、ポリアゼラオイルオキシド、ポリセバコイルオキシド等のジカルボン酸の重縮合物をあげることができ、該ポリマーの少なくとも一つの末端にアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基さらにはトリアルキルシリル基で変性されたものを挙げることができる。尚、アルキレングリコールとは炭素数2以上のアルカンの同一炭素原子上に結合していない2個の水素原子を、それぞれ水酸基に置換して得られる2価アルコールを指す。またジカルボン酸とは蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、

principal chain part, and can mention what modified at least 1 terminal of this polymer with an alkyl-ether group, an alkylester group, the alkylamide group, the alkyl carbonate group, the urethane group, and also the trialkylsilyl group.

[0051]

As an example of an aliphatic polyanthus hydride, it can mention the polycondensate of dicarboxylic acid, such as a poly malonyl oxide, a poly adipoyl oxide, a poly pimeloyl oxide, a poly suberoyl oxide, a poly azelaoyl oxide, and a poly sebacoyl oxide, as principal chain part, and can mention one modified at least 1 terminal of this polymer with an alkyl-ether group, an alkylester group, the alkylamide group, the alkyl carbonate group, the urethane group, and also the trialkylsilyl group.

In addition, the alkylene glycol refers to the dihydric alcohol obtained by each replacing two hydrogen atoms which it has not connected on the same carbon atom of a C2 or more alkane by a hydroxyl group.

Moreover, dicarboxylic acid refers to the organic acid which has two carboxyl groups, such as oxalic acid, the malonic acid, a succinic acid, the glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, and a sebacic acid.

スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのカルボキシル基を2個有する有機酸を指す。

【0052】

また、本発明の末端基はシリカ前駆体との相溶性が特に良好なので、ポリマー形態として分岐ポリマーのほうが分子内により多くの末端基を有することが可能になり好ましい。分岐ポリマーを使うと、相溶性が向上することにより、シリカ／有機ポリマー複合体の均一性がさらに良好になり、その結果、薄膜の表面がさらに向上するのでより好ましい。上記のような末端基をもつポリマーはブロックコポリマーのように糖鎖に含まれるヒドロキシル基のうちの少なくとも3つと結合した構造をとってもかまわない。

[0052]

Moreover, the terminal group of this invention is since it is good specially it is compatible in the silica precursor, the branched-polymer way has in the molecule more many terminal groups now and is desirable as polymer form.

If a branched polymer is used, when a compatibility improves, the uniformity of a silica / organic polymer composite body will become still better, as a result, since the surface of a thin film improves further, it is more preferable.

The polymer with the above terminal groups does not care about the structure connected with at least three of the hydroxyl groups contained in a sugar chain like a block copolymer at all.

【0053】

また、本発明では、分子内に少なくとも一つの重合可能な官能基を有する有機ポリマーも用いることができる。このようなポリマーを用いると、理由は定かではないが、多孔性薄膜の強度が向上する。重合可能な官能基としてはビニル基、ビニリデン基、ビニレン基、グリシジル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、カ

[0053]

Moreover, it can also use the organic polymer which has at least 1 functional group which can polymerize in the molecule in this invention.

If such a polymer is used, a reason is not certain, but the strength of a porous thin film improves.

As a functional group which can polymerize, a vinyl group, a vinylidene group, a vinylen group, the glycidyl group, an allyl group, an acrylate group, a methacrylate group, an acrylamide group, the methacrylamide group, a carboxyl group, a hydroxyl group, an isocyanate

ルボキシシル基、ヒドロキシシル基、イソシアネート基、アミノ基、イミノ基、ハロゲン基などが挙げられる。これらの官能基はポリマーの主鎖中にあっても末端にあっても側鎖にあってもよい。また、ポリマー鎖に直接結合していてもよいし、アルキレン基やエーテル基などのスペーサーを介して結合していてもよい。同一のポリマー分子が1種類の能基を有していても、2種類以上の官能基を有していてもよい。上に挙げた官能基の中でも、ビニル基、ビニリデン基、ビニレン基、グリシジル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基が好適に用いられる。

group, an amino group, an imino group, a halogen group, etc. are mentioned.

These functional groups may be in the principal chain of a polymer, may be in the terminal, or may be in the side chain.

Moreover, it may be carrying out direct coupling to the polymer chain, and it is sufficient to connect together through spacers, such as the alkylene group and an ether group.

Even if the same polymer molecule has the ability machine of a 1 type, it is sufficient to have the 2 type or more types of functional group.

A vinyl group, a vinylidene group, a vinylenic group, the glycidyl group, an allyl group, an acrylate group, a methacrylate group, an acrylamide group, and the methacrylamide group are suitably used among the functional group mentioned above.

【0054】

有機ポリマーとしては、分子鎖中に少なくとも1つの重合性官能基を有するものであれば、特別限定されることなく、具体例としてポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンhyd라이ド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、

[0054]

If it is what has at least 1 polymerizable functional group in a molecular chain as an organic polymer, without it is limited specially, they are a polyether and polyester as an example, a polycarbonate, a polyanthous hydride, polyamide, a polyurethane, a polyurea, a polyacrylic acid, polyacrylic acid, a polymethacrylic acid, a polymethacrylic acid ester, a polyacrylamide, a polymethacryl amido, polyacrylonitrile, poly methacrylonitrile, polyolefin, a polydien, a polyvinyl ether, a polyvinyl ketone, a polyvinyl amido, a polyvinyl amine, polyvinyl ester, polyvinyl alcohol, polyhalogenated vinyl, the main polymers which

ポリオレフィン、ポリジエン、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリビニルアミド、ポリビニルアミン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリハロゲン化ビニル、ポリハロゲン化ビニリデン、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリイミン、ポリイミド、セルロース、およびこれらの誘導体を主なる構成成分とするポリマーが挙げられる。これらのポリマーの構成単位であるモノマーどうしの共重合体や、その他の任意のモノマーとの共重合体を用いてもよい。また有機ポリマーは1種類でも2種類以上を併用してもよい。

it has as a structural component are mentioned in a polyhalogenated vinylidene, polystyrene, a polysiloxane, polysulfide, a polysulfone, a polyimine, a polyimide, celluloses, and these derivative.

It is sufficient to use the copolymer of the monomers which are the structural units of these polymers, and a copolymer with other monomers as desired.

Moreover, an organic polymer may use 2 or more types together also a 1 type.

【0055】

上記のポリマーの中でも好適に用いられるものはポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリビニルアミド、ポリビニルアミン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリイミン、ポリイミドを主なる構成成分とするものである。さらに、後述す

[0055]

One is suitably used among the above-mentioned polymer

Let a polyether, polyester, a polycarbonate, a polyanthus hydride, polyamide, a polyurethane, a polyurea, a polyacrylic acid, polyacrylic acid, a polymethacrylic acid, a polymethacrylic acid ester, a polyacrylamide, a polymethacryl amido, a poly vinyl amido, a poly vinyl amine, poly vinyl ester, poly vinyl alcohol, a poly imine, and polyimides be the main structural components.

Furthermore, when converting into a porous silicon oxide by heat baking processing so that it may mention later, it is especially preferable to use one it has as a structural component the main aliphatic polyether with the low thermal

るように加熱焼成によって多孔質ケイ素酸化物に変換する場合には、熱分解温度の低い脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリアンハイドライドを主なる構成成分とするものを用いるのが特に好ましい。

【0056】

本発明で用いることができる重合性官能基を有する有機ポリマーの基本骨格を更に具体的に示す。なお、以下アルキレンとはメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、イソプロピリデン、1,2-ジメチルエチレン、2,2-ジメチルトリメチレンを指し、アルキルとはC1～C8のアルキル基およびフェニル基、トリル基、アニシル基などのアリール基を指し、(メタ)アクリレートとはアクリレートとメタクリレートの両方を指し、ジカルボン酸とは蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの有機酸を指す。

[0056]

The basic skeleton of an organic polymer which has the polymerizable functional group which can be used by this invention is still more specifically shown.

In addition, alkylene refers to a methylene, ethylene, propylene, a trimethylene, a tetramethylene, a pentamethylene, a hexamethylene, an isopropylidene, 1,2-dimethyl ethylene, and a 2,2-dimethyl trimethylene below, an alkyl refers to aryl groups, such as an alkyl group of C1-C8 and a phenyl group, a tolyl group, and an anisyl group, a (meth)acrylate refers to both an acrylate and a methacrylate, dicarboxylic acid refers to organic acids, such as oxalic acid, the malonic acid, a succinic acid, the glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, and a sebacic acid.

【0057】

(a) ポリアルキレングリコール (メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールジ(メタ)

[0057]

(a)

A polyalkylene-glycol (meth)acrylate, the polyalkylene glycoldi(meth)acrylate, a

アクリレート、ポリアルキレン glycol alkyl-ether (meth)acrylate, グリコールアルキルエーテル polyalkylene-glycol vinyl ether, polyalkylene (メタ) アクリレート、ポリア glycol-di vinyl ether, polyalkylene-glycol ルキレングリコールビニルエー alkyl-ether vinyl ether, a polyalkylene-glycol テル、ポリアルキレングリコー glycidyl ether, a polyalkylene-glycol diglycidyl ルジビニルエーテル、ポリアル ether, a polyalkylene-glycol alkyl-ether glycidyl キレングリコールアルキルエー ether, etc. represent, the aliphatic polyether テルビニルエーテル、ポリアル which has in the terminal functional groups which can polymerize, such as an acrylate キレングリコールグリシジルエー group, a methacrylate group, a vinyl group, and ーテル、ポリアルキレングリコ the glycidyl group. ールジグリシジルエーテル、ポ リアルキレングリコールアルキ ルエーテルグリシジルエーテル などに代表される、末端にアク リレート基、メタクリレート基、 ビニル基、グリシジル基などの 重合可能な官能基をもつ脂肪族 ポリエーテル。

【0058】

(b) ポリカプロラクトン (メ タ) アクリレート、ポリカプロ ラクトンビニルエーテル、ポリ カプロラクトングリシジルエー テル、ポリカプロラクトンビニ ルエステル、ポリカプロラクト ングリシジルエステル、ポリカ プロラクトンビニルエステル (メタ) アクリレート、ポリカ プロラクトングリシジルエステ ル (メタ) アクリレート、ポリ カプロラクトンビニルエステル ビニルエーテル、ポリカプロラ クトングリシジルエステルビニ ルエーテル、ポリカプロラクト ンビニルエステルグリシジルエ

[0058]

(b) A polycaprolactone (meth)acrylate, polycaprolactone vinyl ether, a polycaprolactone glycidyl ether, polycaprolactone vinyl ester, polycaprolactone glycidyl ester, a polycaprolactone vinyl ester (meth)acrylate, a polycaprolactone glycidyl ester (meth)acrylate, polycaprolactone vinyl ester vinyl ether, polycaprolactone glycidyl ester vinyl ether, a polycaprolactone vinyl ester glycidyl ether, a polycaprolactone glycidyl ester glycidyl ether, these etc. are represented, the polycaprolactone which has functional groups which can polymerize, such as an acrylate group, a methacrylate group, a vinyl group, and the glycidyl group, in a fragment end or both

ーテル、ポリカプロラクトン terminal.

リシジルエステルグリシジルエーテル、などに代表される、片末端あるいは両末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基等の重合可能な官能基をもつポリカプロラクトン。

【0059】

(c) ポリカプロラクトントリオールの(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、ビニルエーテル、ジビニルエーテル、トリビニルエーテル、グリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、トリグリシジルエーテル。

(d) ジカルボン酸とアルキレングリコールとの重合体であり、片末端あるいは両末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基などの重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリエステル。

[0059]

(c)

The (meth)acrylate of a polycaprolactone triol, a di(meth)acrylate, a tri (meth)acrylate, vinyl ether, di vinyl ether, tri vinyl ether, a glycidyl ether, a diglycidyl ether, triglycidyl ether.

(d)

It is the polymer of dicarboxylic acid and the alkylene glycol.

Aliphatic polyester which has functional groups which can polymerize, such as an acrylate group, a methacrylate group, a vinyl group, and the glycidyl group, in a fragment end or both terminal.

【0060】

(e) 片末端あるいは両末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基等の重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリアルキレンカーボネート。

(f) ジカルボン酸無水物の重合体であり、末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニ

[0060]

(e) The aliphatic polyalkylene carbonate which has functional groups which can polymerize, such as an acrylate group, a methacrylate group, a vinyl group, and the glycidyl group, in a fragment end or both terminal.

(f) It is the polymer of the dicarboxylic acid anhydride.

The aliphatic polyanthus hydride which has in the terminal functional groups which can

ル基、グリシジル基等の重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリアンハイドライド。

polymerize, such as an acrylate group, a methacrylate group, a vinyl group, and the glycidyl group.

【0061】

(g) ポリグリシジル (メタ) アクリレート、ポリアリル (メタ) アクリレート、ポリビニル (メタ) アクリレート等、側鎖にビニル基、グリシジル基、アリル基等の官能基を有するポリアクリル酸エステルやポリメタクリル酸エステル。

(h) ポリケイ皮酸ビニル、ポリビニルアジドベンザル、エポキシ樹脂等。これらの中でも、後述するような加熱焼成による多孔質ケイ素酸化物への変換が容易である脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリアンハイドライドなどが特に好適に用いられる。

[0061]

(g) Polyacrylic acid and the polymethacrylic acid ester which have functional groups, such as a vinyl group, the glycidyl group, and an allyl group, in side chain, such as a polyglycidyl (meth)acrylate, a polyallyl (meth)acrylate, and a polyvinyl (meth)acrylate.

(h) Poly cinnamic-acid the vinyl, a poly vinyl azide benzal, an epoxy resin, etc.

Among these, an aliphatic polyether with the easy conversion to the porous silicon oxide by heat baking processing which is mentioned later, aliphatic polyester, aliphatic polycarbonate, and aliphatic polyanthus hydride etc. is used especially suitably.

【0062】

以上本発明に用いることのできる有機ポリマーについて説明したが、有機ポリマーの分子量は数平均で100～100万、好ましくは100～30万、より好ましくは200～5万である。分子量が100以下であると、有機ポリマーがシリカ/有機ポリマー複合体から除去されるのが速すぎて、所望するような空隙率を持った多孔性シリカ

[0062]

It demonstrated the organic polymer which can be used for this invention above.

However, the molecular weight of an organic polymer is a number average, and is 100-1 million, preferably it is 100-300,000, more preferably, it is 200-50,000.

It is that molecular weight is 100 or less, it is too quick that an organic polymer is removed from a silica / organic polymer composite body, if a porous silica thin film with a porosity which is desired is not obtained and polymer molecular

薄膜が得られないし、ポリマー分子量が100万を越えると、今度はポリマーが除去される速度が遅すぎて、ポリマーが残存するので好ましくない。特に、より好ましいポリマーの分子量は200～5万であり、この場合には、低温でかつ短時間に所望するような高い空孔率を持った多孔性シリカ薄膜がきわめて容易に得られる。ここで注目すべきことは、多孔性シリカの空孔の大きさは、ポリマーの分子量にあまり依存せずに、きわめて小さくかつ均一なことである。

【0063】

本発明で用いるブロックコポリマーの各ブロックの分子量は100～10万、好ましくは100～5万、より好ましくは200～2万である。分子量が100以下でも10万以上でも、シリカ前駆体とポリマー間で適度な相溶性が得られないので、多孔性シリカ薄膜の機械強度が発現されない。本発明における有機ポリマーの添加量は、出発原料であるアルコキシシランの仕込み全量が加水分解および縮合反応したと仮定して得られるシロキサン1重量部に対し0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部、さらに好ましくは0.5～3重量部である。

weight exceeds 1 million, the speed from which a polymer is removed is too slow shortly, and since a polymer remains, it is not desirable.

Particularly the molecular weight of a more preferable polymer is 200-50,000.

In this case, a porous silica thin film with a high porosity which it is low temperature and is desired for a short time is obtained very easily.

What should be observed here, the size of the porosity of a porous silica is a thing uniform very small for being seldom dependent on the molecular weight of a polymer.

[0063]

The molecular weight of each block of a block copolymer which it uses by this invention is 100-100,000, preferably it is 100-50,000, more preferably, it is 200-20,000.

100 or less and 100,000 or more, since a compatibility with molecular weight moderate between the silica precursor and a polymer does not have profit, the mechanical strength of a porous silica thin film does not express.

The preparation whole quantity [of the additional amount of the organic polymer in this invention] of the alkoxysilane which is a starting material is 0.01 to 10 weight-parts to hydrolysis and 1 weight-part of siloxane obtained by assuming that it carried out the condensing reaction, preferably it is 0.05 to 5 weight-parts, furthermore, preferably it is 0.5 to 3 weight-parts.

有機ポリマーの添加量が0.01重量部より少ないと多孔体が得られず、また10重量部より多くても、十分な機械強度を有する多孔性シリカが得られず、実用性に乏しい。尚、アルコキシシランの仕込み全量が加水分解および縮合反応したと仮定して得られるシロキサンとは一般式(1)、(2)の SiOR^2 基、 SiOR^4 基 SiOR^5 基が100%加水分解されて SiOH になり、さらに100%縮合してシロキサン構造になったものと言う。

A porous substance will not be obtained if there are few additional amounts of an organic polymer than 0.01 weight-parts, moreover, even if it is more than 10 weight-parts, the porous silica which has sufficient mechanical strength is not obtained, but it is lacking in practicability. In addition, it says one General formula (1), the SiOR^2 group of (2), and the SiOR^4 group SiOR^5 group were hydrolyzed 100%, hydrolysis and the siloxane obtained by assuming that it carried out the condensing reaction were set to SiOH , and the preparation whole quantity of an alkoxysilane condensed them 100% more, and became the siloxane structure.

【0064】

次に本発明に用いることのできる溶媒(C)について説明する。本発明に用いることのできる溶媒(C)は、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の溶媒に溶解または分散してなる。ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec

[0064]

Next, it demonstrates solvent (C) which can be used for this invention.

It dissolves or disperses solvent (C) which can be used for this invention to at least 1 type of solvent chosen from the group of alcohol solvent, a ketone solvent, the amido type solvent, and ester solvent.

Here, as alcohol solvent, they are methanol, ethanol, and n-Propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, a sec-butanol, t-butanol, n-pentanol, i-pentanol, 2-methyl butanol, sec-pentanol, t-pentanol, 3-methoxy butanol, n-hexanol, 2-methyl pentanol, a sec-hexanol, the diethyl butanol, a sec-heptanol, a heptanol -3, n-octanol, the diethyl hexanol, sec-octanol, a nonyl alcohol, the 2,6-dimethyl heptanol -4, n-decanol, a sec-undecyl alcohol, trimethyl nonyl alcohol, sec-tetradecyl alcohol, sec-heptadecyl alcohol, a phenol, a cyclohexanol, a methyl

-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒、およびエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2,4,2-メチルペンタンジオール-2,4,ヘキサンジオール-2,5,ヘプタンジオール-2,4,2-エチルヘキサンジオール-1,3,ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒、およびエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノ

cyclohexanol, 3,3,5-trimethyl cyclohexanol, mono alcohol solvent, such as benzyl alcohol and diacetone alcohol, and an ethylene glycol, a 1,2- propylene glycol, 1,3- butylene glycol, pentanediol-2,4,2-methyl pentanediol - 2, 4, hexanediol - 2, 5, heptane diol - 2,4,2-ethyl hexanediol-1,3, diethylene glycol, polyhydric-alcohol type solvent, such as a dipropylene glycol, a triethyleneglycol, and a tripropylene glycol, and an ethylene glycol monomethyl ether, an ethylene glycol monoethyl ether, ethylene-glycol mono propylether, an ethylene glycol monobutyl ether, ethylene-glycol monohexyl ether, an ethylene glycol monophenyl ether, an ethylene-glycol mono- diethyl butyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, a diethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol mono propylether, a diethylene glycol monobutyl ether, diethylene glycol monohexyl ether, a propylene glycol monomethyl ether, a propylene-glycol momoethyl ether, propylene-glycol mono propylether, a propylene-glycol monobutyl ether, it can mention polyhydric-alcohol partial ether solvents, such as dipropylene-glycol monomethyl ether, a dipropylene-glycol momoethyl ether, and dipropylene-glycol mono propylether, etc.

Such alcohol solvent may use simultaneously one sort or 2 or more types.

ノヘキシル エーテル、エチレン
グリコールモノフェニルエーテ
ル、エチレングリコールモノ-
2-エチルブチルエーテル、ジエ
チレングリコールモノメチルエ
ーテル、ジエチレン グリコール
モノエチルエーテル、ジエチレ
ングリコールモノプロピルエー
テル、ジエチレングリコールモ
ノブチルエーテル、ジエチレン
グリコールモノヘキシルエーテ
ル、プロピレングリコールモノ
メチルエーテル、プロピレング
リコールモノエチルエーテル、
プロピレングリコールモノプロ
ピルエーテル、プロピレングリ
コールモノブチルエーテル、ジ
プロピレングリコールモノメチ
ルエーテル、ジプロピレングリ
コールモノエチルエーテル、ジ
プロピレングリコールモノプロ
ピルエーテルなどの多価アルコ
ール部分エーテル系溶媒などを
挙げることができる。これらの
アルコール系溶媒は、1種ある
いは2種以上を同時に使用して
もよい。

【0065】

これらアルコールのうち、n-
プロパノール、i-プロパノー
ル、n-ブタノール、i-ブタノ
ール、sec-ブタノール、t-
ブタノール、n-ペンタノール、
i-ペンタノール、2-メチルブ
タノール、sec-ペンタノー

[0065]

Inside of these alcohol, n- propanol, i- propanol,
n- butanol, i- butanol, a sec-butanol, t- butanol,
n- pentanol, i- pentanol, 2-methyl butanol,
sec-pentanol, t- pentanol, 3-methoxy butanol, n-
hexanol, 2-methyl pentanol, a sec-hexanol, the
diethyl butanol, a propylene glycol monomethyl
ether, a propylene-glycol momoethyl ether,

ル、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが好ましい。ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチオンなどのほか、アセチルアセトン、2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オクタジオン、3,5-オクタジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサンジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ヘプタ

propylene-glycol mono propylether, a propylene-glycol monobutyl ether, etc. are desirable.

As a ketone solvent, they are acetone, methyl ethyl ketone, and a methyl-n-propyl ketone, methyl-n-butyl ketone, diethyl ketone, methyl-i-butyl ketone, a methyl-n-pentyl ketone, an ethyl-n-butyl ketone, a methyl-n-hexyl ketone, a di-i-butyl ketone, a trimethyl nonanone, cyclohexanone, 2-hexanone, a methylcyclohexanone, 2,4-pentane dione, an acetylacetone, acetylacetone besides being an acetophenone, fenchone, etc., a 2,4-hexane dione, a 2,4-heptane dione, 3,5-heptane dione, a 2,4-octane dione, a 3,5-octane dione, a 2,4-nonane dione, a 3,5-nonane dione, (beta)-diketones, such as 5-methyl-2,4-hexane dione, 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptane dione, 1,1,1, and a 5,5,5-hexafluoro-2,4-heptane dione, are mentioned.

These ketone solvents are simultaneous in one sort or 2 or more types. It is sufficient to use it.

ンジオンなどの β -ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0066】

アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルピペリジン、N-アセチルピロリジンなどが挙げられる。これらアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

[0066]

As amido type solvent, formamide, N-methyl formamide, a N,N-dimethylformamide, N-ethyl formamide, N,N-diethyl formamide, an acetamide, N-methyl acetamide, a N,N-dimethylacetamide, N-ethyl acetamide, a N,N-diethyl acetamide, N-methyl propionamide, N-methyl pyrrolidone, N-formyl morpholine, N-formyl piperidine, N-formyl pyrrolidine, N-acetyl morpholine, N-acetyl piperidine, N-acetyl pyrrolidine, etc. are mentioned.

One sort or 2 or more types may be simultaneously used for the these amido type solvent.

【0067】

エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブ

[0067]

As ester solvent, they are a diethyl carbonate, an ethylene carbonate, and a propylene carbonate, diethyl carbonate, methyl acetate, ethyl acetate, a (gamma)-butyrolactone, a (gamma)-valerolactone, a n propyl acetate, an acetic-acid i-propyl, acetic-acid n-butyl, acetic-acid i-butyl, acetic-acid sec-butyl, an acetic-acid n-pentyl, an acetic-acid sec-pentyl,

チル、酢酸 n-ペンチル、酢酸 s
 e c-ペンチル、酢酸 3-メトキ
 シブチル、酢酸メチルペンチル、
 酢酸 2-エチルブチル、酢酸 2-
 エチルヘキシル、酢酸ベンジル、
 酢酸シクロヘキシル、酢酸メチ
 ルシクロヘキシル、酢酸 n-ノ
 ニル、アセト酢酸メチル、アセ
 ト酢酸エチル、酢酸エチレング
 リコールモノメチルエーテル、
 酢酸エチレングリコールモノエ
 チルエーテル、酢酸ジエチレン
 グリコールモノメチルエーテ
 ル、酢酸ジエチレングリコール
 モノエチルエーテル、酢酸ジエ
 チレングリコールモノ-n-ブ
 チルエーテル、酢酸プロピレン
 グリコールモノメチルエーテ
 ル、酢酸プロピレングリコール
 モノエチルエーテル、酢酸プロ
 ピレングリコールモノプロピル
 エーテル、酢酸プロピレングリ
 コールモノブチルエーテル、酢
 酸ジプロピレングリコールモノ
 メチルエーテル、酢酸ジプロピ
 レングリコールモノエチルエー
 テル、ジ酢酸グリコール、酢酸
 メトキシトリグリコール、プロ
 ピオン酸エチル、プロピオン酸
 n-ブチル、プロピオン酸 i-ア
 ミル、シュウ酸ジエチル、シュ
 ウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、
 乳酸エチル、乳酸 n-ブチル、乳
 酸 n-アミル、マロン酸ジエチ
 ル、フタル酸ジメチル、フタル
 酸ジエチルなどが挙げられる。

acetic acid 3-methoxy butyl, methyl acetate
 pentyl, acetic-acid diethyl butyl, an octyl
 acetate, a benzyl acetate, an acetic-acid
 cyclohexyl, a methyl acetate cyclohexyl, a n
 nonyl acetate, a methyl acetoacetate, ethyl
 acetoacetate, an acetic-acid ethylene glycol
 monomethyl ether, an acetic-acid ethylene
 glycol monoethyl ether, acetic-acid diethylene
 glycol monomethyl ether, an acetic-acid
 diethylene glycol monoethyl ether, an
 acetic-acid diethylene glycol mono- n- butyl
 ether, an acetic-acid propylene glycol
 monomethyl ether, an acetic-acid
 propylene-glycol momoethyl ether, acetic-acid
 propylene-glycol mono propylether, an
 acetic-acid propylene-glycol monobutyl ether,
 acetic-acid dipropylene-glycol monomethyl
 ether, an acetic-acid dipropylene-glycol
 momoethyl ether, di-acetic-acid glycol,
 acetic-acid methoxy tri glycol, an
 ethylpropionate, propionic-acid n- butyl, the
 propionic-acid i- amyl, a diethyl oxalate,
 oxalic-acid di- n- butyl, a methyl lactate, an ethyl
 lactate, lactic acid n- butyl, the lactic acid n-
 amyl, diethyl malonate, the dimethyl phthalate,
 diethyl phthalate, etc. are mentioned.

These ester solvent may use simultaneously
 one sort or 2 or more types.

これらエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0068】

なお、溶媒 (C) として、アルコール系溶媒および／またはエステル系溶媒を用いると、塗布性が良好で、かつ貯蔵安定性に優れた組成物が得られる点で好ましい。本発明の塗布組成物は、上記の溶媒 (C) を含有するが、シリカ前駆体 (A) を加水分解および／または縮合する際に、同様の溶媒を追加添加することができる。

[0068]

In addition, as solvent (C), when alcohol solvent and/or ester solvent are used, application properties are good and desirable at the point of view that the composition excellent in the storage stability is obtained.

The application composition of this invention contains above-mentioned solvent (C).

However, when hydrolyzing and/or condensing silica precursor (A), it can carry out additional adding of the similar solvent.

【0069】

本発明では塗布組成物に酸を添加してもよい。本発明で用いることができる酸の具体例としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ酸、トリポリリン酸、ホスフィン酸、ホスホン酸などの無機酸を挙げることができる。有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリ

[0069]

It is sufficient to add an acid to an application composition in this invention.

As an example of the acid which can be used by this invention, it can mention inorganic acid, such as the hydrochloric acid, nitric acid, a sulfuric acid, phosphoric acid, a hydrofluoric acid, a tripolyphosphoric acid, a phosphinic acid, and a phosphonic acid.

As an organic acid, they are an acetic acid, a propionic acid, a butanoic acid, and a pentanoic acid, for example, hexanoic acid, a heptanoic acid, octanoic acid, a nonoic acid, decanoic acid, an oxalic acid, a maleic acid, methylmalonic acid, adipic acid, a sebacic acid, a gallic acid, a butyric acid, a mellitic acid, the arachidonic acid, shikimic acid, diethyl hexanoic acid, an oleic acid, a stearic acid, a linoleic acid, a linolein acid, a salicylic acid, a benzoic acid,

チル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、イソニコチン酸などを挙げることができる。

the p-aminobenzoic acid, p-toluenesulfonic acid, a benzenesulfonic acid, it can mention a monochloroacetic acid, a dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, a trifluoroacetic acid, a formic acid, the malonic acid, a sulfonic acid, a phthalic acid, a fumaric acid, a citric acid, tartaric acid, a succinic acid, the isonicotinic acid, etc.

【0070】

また、本発明の塗布溶液を基板上に塗布した後で酸として機能するような化合物も含まれる。具体的には芳香族スルホン酸エステルやカルボン酸エステルのような、加熱または光により分解して酸を発生する化合物が挙げられる。酸は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの酸成分の添加量は出発原料として仕込まれる一般式(1)および/または(2)のアルコキシシランの SiOR^2 基 SiOR^4 基 SiOR^5 基の全モル数を1モルとして1モル以下、好ましくは0.1モル以下が適当である。1モルより多いと沈殿物が生成し、均質な多孔質のケイ素酸化物からなる塗膜が得られ難くなる場合がある。

[0070]

Moreover, after applying the application solution of this invention on a base plate, a compound which functions as an acid is also contained.

The compound which degrades by the heat or the light specifically like aromatic sulfonate or a carboxylate, and generates an acid is mentioned.

It may use an acid independently or it may use 2 or more types together.

The additional amount of these acid component is 1 mol or less as 1 mol about the total number-of-moles of General formula (1) prepared as a starting material, and/or the SiOR^2 group SiOR^4 group SiOR^5 group of the alkoxysilane of (2), preferably 0.1 mol or less is suitable.

A deposit forms as more than 1 mol, the coating film which is made up of a homogeneous porous silicon oxide may not no longer be obtained.

【0071】

以上、本発明の酸はじめ前述したような特定割合のアルコキシ

[0071]

As mentioned above, it can make remarkably low the dielectric constant of the porous silica

シランおよびポリエーテルブロックコポリマーとを組み合わせることによってそれから製造される多孔性シリカ薄膜の比誘電率を著しく低くすることができる。その理由については明らかではないが、複合体もしくは多孔体中に存在するシリカ末端基であるシラノール基（シラノール基は吸水性で、薄膜の誘電率を著しく上昇させる原因となる）と該1, 2官能性のアルコキシシラン等との反応を、ポリエーテルブロックコポリマーと酸の作用により促進することにより、シラノール基が失活されるためと推定している。

【0072】

その他、所望であれば、たとえばコロイド状シリカや界面活性剤などの成分を添加してもよいし、感光性付与のための光触媒発生剤、基板との密着性を高めるための密着性向上剤、長期保存のための安定剤など任意の添加物を、本発明の趣旨を損なわない範囲で本発明の塗布組成物に添加することも可能である。次に本発明の塗布組成物の製造方法について説明する。本発明の塗布組成物の製造方法としては、アルコキシシランを出発原料として仕込んだ後、水を添加して加水分解、縮合反応を行った後で、有機ポリマーまたは溶

thin film manufactured from it by combining the alkoxysilane and polyether block copolymer of specific ratio which was mentioned above at acid the beginning of this invention.

Although it is not clear about that reason, it presumes because a silanol group is deactivated the reaction of the silanol group (a silanol group is water absorptive and becomes the cause of raising the dielectric constant of a thin film remarkably) which is a silica terminal group which exists in a composite body or a porous substance, this 1, a bifunctional alkoxysilane, etc., etc. by promoting with an effect of a polyether block copolymer and an acid.

[0072]

In addition, if desired, it may add component, such as colloidal silica and a surface active agent, for example, and can also add additives as desired, such as a stabilizer for the adherence improving agent for raising the photocatalyst generating agent for photosensitive providing, and adhesiveness with a base plate, and saving for a long time, to the application composition of this invention in the range which does not impair the meaning of this invention.

Next, it demonstrates the manufacturing method of the application composition of this invention.

Since an organic polymer or the solvent may be added and an organic polymer or the solvent is beforehand added to the alkoxysilane after

媒を加えても良いし、アルコキシシランにあらかじめ、有機ポリマーまたは溶媒を添加しておいてから、加水分解、重縮合反応を行ってもよい。

adding and hydrolyzing water as a manufacturing method of the application composition of this invention after preparing an alkoxysilane as a starting material, and performing a condensing reaction, it is sufficient to perform hydrolysis and a polycondensation reaction.

【0073】

本発明において、アルコキシシランの加水分解には水が必要である。アルコキシシランに対する水の添加は液体のまま、あるいはアルコールや水溶液として加えるのが一般的であるが、水蒸気の形で加えてもかまわない。水の添加を急激に行うと、アルコキシシランの種類によっては加水分解と縮合が速すぎて沈殿を生じる場合があるため、水の添加に十分な時間をかける、均一化させるためにアルコールなどの溶媒を共存させる、低温で添加するなどの手法が単独または組み合わせて用いられる。

[0073]

In this invention, water is required for hydrolysis of an alkoxysilane.

As for adding of the water with respect to an alkoxysilane, it is common to add as alcohol with the liquid or an aqueous solution.

However, it is sufficient to add in the form of water vapor.

The procedure of it being [which lets solvent, such as alcohol, exist together in order to make it homogenize / on which it spends sufficient time for adding of water since hydrolysis and condensation are too quick and may produce precipitation depending on the kind of alkoxysilane if adding of water is performed rapidly] low temperature, and adding is used individually or in combination.

Since hydrolysis and condensation are too quick and may produce precipitation depending on the kind of alkoxysilane, it spends sufficient time for adding of water, in order to make it homogenize, it lets solvent, such as alcohol, exist together.

It is low temperature and the procedure of adding is used individually or in combination.

【0074】

水は加水分解、重縮合反応中に

[0074]

It is sufficient to add water to the whole quantity

全量または断続的に加えてもよい。アルコキシシランは水の存在下、加水分解してシラノールになり、次にシラノール基間の縮合反応によりシロキサン結合を有するオリゴマー状のシリカ前駆体へと生長する。本発明の塗布組成物では予めアルコキシシランをオリゴマー状にしておくほうが、(1) 塗布液粘度が適度に上がるので、塗膜の保形性が確保でき膜厚を均一にできる、(2) さらにシリカ前駆体がゲル化する場合に、シリカ骨格の形成がマイルドに起こるので、膜収縮が起こり難く、より好ましい。

【0075】

本発明において、アルコキシシランを加水分解するときの温度は通常0～150℃、好ましくは0～100℃、より好ましくは0℃～50℃である。0℃よりも低いと加水分解の進行が十分でないし、逆に150℃を超えると反応が急激に進行しすぎて、溶液のゲル化が起こる場合があり好ましくない。本発明の塗布組成物に含有されるシリカ前駆体の縮合率は10～90%、好ましくは20～85%、より好ましくは30～85%で

or an intermittence target into hydrolysis and a polycondensation reaction.

It hydrolyzes an alkoxysilane in the presence of water, and it becomes a silanol, next, it grows to the silica precursor of the in the shape of an oligomer which has a siloxane connection by the condensing reaction between silanol groups.

With the application composition of this invention

The way which makes the alkoxysilane the form of an oligomer beforehand

(1) An applied-liquid viscosity goes up moderately, therefore, it can secure the preservation of a coating film and can make film thickness uniform, (2) When the silica precursor gelatinizes further, formation of a silica skeleton takes place mildly, therefore, membrane contraction cannot take place, it is more preferable.

[0075]

In this invention, the temperature when hydrolyzing an alkoxysilane is usually 0-150 (degree C), preferably it is 0 - 100 degrees C, more preferably, it is 0 degree C-50 degree C.

Advance of hydrolysis is not enough if lower than 0 degree C, conversely, if it exceeds 150 degrees C, reaction will advance too much rapidly, a gelling of a solution happens and is not desirable.

The rate of fusing of the silica precursor which it contains in the application composition of this invention is 10 to 90%, preferably it is 20 to 85%, more preferably, it is 30 to 85%.

Since above-mentioned (1) and (2) will not be

ある。縮合率が10%よりも低いと、上記の(1)および(2)が達成されないので、好ましくない。縮合率が90%を超えると塗布組成物全体がゲル化してしまう。尚、シリカ前駆体の縮合率は後述するシリカ組成比を求める場合と同様の測定法により算出される。

【0076】

また、塗布組成物中のナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属および鉄の含量が、15ppb以下、特に10ppb以下であることが塗膜の低リーク電流の観点から好ましい。アルカリ金属および鉄は、使用する原料から混入する場合があります、シリカ前駆体(A)、有機ポリマー(B)および溶媒(C)などを蒸留などにより精製することが好ましい。本発明では、以上のようにして得られる塗布組成物を塗布液として用い、得られた塗膜中のシリカ前駆体をゲル化させることによって、シリカ/有機ポリマー複合体薄膜を得ることができる。

【0077】

以下、本発明の塗布組成物を塗膜して薄膜を得る方法、および薄膜をゲル化して複合体薄膜とする方法、さらに複合体薄膜から有機ポリマーを除去させる方

attained if rate of fusing is lower than 10%, it is not desirable.

If rate of fusing exceeds 90%, the application whole composition will gelatinize.

In addition, the rate of fusing of the silica precursor is computed by the measuring method similar to, when requiring for the silica composition ratio which it mentions later.

[0076]

Moreover, the content of alkali metals, such as sodium in an application composition and potassium, and iron is 15 or less ppb, it is desirable from a viewpoint of the low leak electric current of a coating film that they are particularly 10 or less ppb.

It may mix an alkali metal and iron from the raw material to be used.

It is desirable to purify silica precursor (A), organic polymer (B), solvent (C), etc. by distillation etc.

It can obtain a silica / organic polymer composite-body thin film by gelatinizing the silica precursor in the obtained coating film, using the application composition obtained by making it above in this invention as an applied liquid.

[0077]

It demonstrates the method of carrying out the coating film of the application composition of this invention, and obtaining a thin film hereafter, and the method of gelatinizing a thin film and making it into a composite-body thin

法について詳細に説明する。本発明における塗布組成物の全固形分濃度は、先記のごとく 2 ～

30 重量%が好ましいが、使用目的に応じて適宜調整される。塗布組成物の全固形分濃度が 2 ～ 30 重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮または上記溶媒 (C) による希釈によって行われる。

【0078】

全固形分濃度は既知量の塗布組成物に対するアルコキシシランの全量が加水分解および縮合反応して得られるシロキサン化合物の重量%として求められる。本発明において、薄膜の形成は基板上に本発明の塗布組成物を塗布することによって行う。塗布方法としては流延、浸漬、スピコートなどの周知の方法で行うことができるが、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層の製造に用いるにはスピコートが好適である。薄膜の厚さは塗布組成物の粘度や回転速度を変えることによって 0.1 μm ～ 100 μm の範囲で制御できる。100 μm より厚いとクラ

film, and the method of removing an organic polymer from a composite-body thin film further in detail.

As for total-solid concentration of the application composition in this invention, 2 to 30 weight% is desirable like the account of the point.

However, according to a purpose of use, it adjusts suitably.

The film thickness of a coating film becomes that total-solid concentration of an application composition is 2 to 30 weight% with the suitable range, storage stability also is more excellent.

In addition, if this total-solid concentration needs to be adjusted, it will be performed by concentration or dilution by above-mentioned solvent (C).

[0078]

Total-solid concentration is required for the whole quantity of the alkoxysilane with respect to the application composition of a known amount as weight% of hydrolysis and the siloxane compound obtained by carrying out a condensing reaction.

In this invention, it performs formation of a thin film by applying the application composition of this invention on a base plate.

As a coating method, it can carry out by the method of common knowledge, such as spread, an immersion, and spin coat.

However, spin coat is suitable to use for manufacture of the insulating layer for the multilayer-interconnection structures of a semiconductor element.

The thickness of a thin film is controllable in 0.1 micrometer - 100 micrometer by changing the

ックが発生する場合がある。半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層としては、通常0.1 μ m ~ 5 μ m の範囲で用いられる。

【0079】

基板としてはシリコン、ゲルマニウム等の半導体基板、ガリウム-ヒ素、インジウム-アンチモン等の化合物半導体基板等を用いこともできるし、これらの表面に他の物質の薄膜を形成したうえで用いることも可能である。この場合、薄膜としてはアルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、銅、銀、タンタル、タングステン、オスミウム、白金、金などの金属の他に、二酸化ケイ素、フッ素化ガラス、リンガラス、ホウ素-リンガラス、ホウケイ酸ガラス、多結晶シリコン、アルミナ、チタニア、ジルコニア、窒化シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ホウ素、水素化シルセスキオキサン等の無機化合物、メチルシルセスキオキサン、アモルファスカーボン、フッ素化アモルファスカーボン、ポリイミド、その他任意のブロックコポリマーからなる薄膜を用いることができる。

viscosity and rotating speed of an application composition.

If thicker than 100 micrometer, a crack may occur.

As an insulating layer for the multilayer-interconnection structures of a semiconductor element, it is usually used in 0.1 micrometer - 5 micrometer.

[0079]

Things are also made using compound-semiconductor base plates, such as semiconductor substrates, such as silicon and germanium, a gallium-arsenic, and indium-antimony, etc. as a base plate.

It can also use, after forming the thin film of the other matter in these surfaces.

In this case, as a thin film, they are aluminum, titanium, chrome, and nickel, to everything but metals, such as copper, silver, a tantalum, tungsten, osmium, platinum, and gold

Silicon dioxide, fluorinated glass, and phosphorus glass, boron-phosphorus glass, borosilicate glass, a polycrystalline silicon, an alumina, a titania, zirconia, inorganic compound, such as a silicon nitride, a titanium nitride, a tantalum nitride, boron nitride, and hydrogenation silsesquioxane, it can use the thin film which is made up of methyl silsesquioxane, amorphous carbon, fluorinated amorphous carbon, a polyimide, and other block copolymers as desired.

【0080】

薄膜の形成に先立ち、上記基板の表面を、あらかじめ密着向上剤で処理してもよい。この場合の密着向上剤としてはいわゆるシランカップリング剤として用いられるものやアルミニウムキレート化合物などを使用することができる。特に好適に用いられるものとして、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、エチルアセトアセテートアルミニウム

[0080]

Prior to, it is sufficient to treat the surface of the above-mentioned base plate by the contact improvement agent beforehand to formation of a thin film.

It can use a thing, aluminum chelate compound, etc. which are used as the so-called silane coupling agent as a contact improvement agent in this case.

As what is used especially suitably, it is 3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, an N-(2-amino ethyl) -3-aminopropyl trimethoxysilane, n-(2-amino ethyl) -3-aminopropyl methyl-di methoxysilane, a vinyl trichlorosilane, a vinyl triethoxysilane, 3-chloropropyl trimethoxysilane, 3-chloropropyl methyl-di chlorosilane, 3-chloropropyl methyl-di methoxysilane, 3-chloropropyl methyl-di ethoxysilane, 3-mercapto propyl trimethoxysilane, 3-glycidoxy propyl trimethoxysilane, 3-glycidoxy propylmethyl dimethoxysilane, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, 3-methacryloxy propylmethyl dimethoxysilane, a hexamethyldisilazane, an ethyl acetoacetate aluminum di isopropylate, an aluminum tris (ethyl acetoacetate), an aluminum bis (ethyl acetoacetate) mono acetylacetonate, an aluminum tris (acetylacetonate), etc. are mentioned.

In applying these contact improvement agents, it adds another additive as required.

Moreover, it is sufficient to dilute and use with the solvent.

It performs treatment by the contact improvement agent by the method of public

ジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムビス（エチルアセトアセテート）モノアセチルアセトネート、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）などが挙げられる。これらの密着向上剤を塗布するにあたっては必要に応じて他の添加物を加えたり、溶媒で希釈して用いてもよい。密着向上剤による処理は公知の方法で行う。

【0081】

塗布組成物を塗膜にした後、引き続き行うゲル化温度は特に限定されないが、通常は100～300℃、好ましくは150～300℃、ゲル化反応に要する時間は熱処理温度、触媒添加量や溶媒種および量によっても異なるが、通常数秒間から10時間の範囲である。好ましくは30秒～5時間、よりこの好ましくは1分～2時間である。この操作により、塗布組成物中のシリカ前駆体のゲル化反応が十分に進行しシリカとなる。シリカの縮合率として100%近くまで達する場合がある。通常は90%を越える程度である。この場合の縮合率は、固体NMRやIR分析などで求めることができる。温度が100℃よりも低いと、後工程であるポリマー除去工程において、ゲル化が十分

[0081]

Particularly the setting temperature that it performs succeeding after using an application composition as a coating film is usually 100 - 300 degrees C, although not limited, preferably necessary time changes for 150 - 300 degrees C, and gelling reaction also with the heat processing temperature, a catalyst additional amount, or solvent topics and quantity.

Usually, it is the range of 10 hours from for several seconds.

Preferably

30 second-5 hours, more preferably, it is 1 minute-2 hours.

By this operation, the gelling reaction of the silica precursor in an application composition fully advances, and constitutes a silica.

It may reach to about 100% as rate of fusing of a silica.

Usually, it is the degree which exceeds 90%.

It can require for the rate of fusing in this case by Solid NMR, IR analysis, etc.

に進行する前にポリマーが除去され始めるので、その結果、塗膜の高密度化が起こってしまう。また300°Cよりも高いと、巨大なボイドが生成しやすく、後述するシリカ／有機ポリマー複合体薄膜の均質性が低下する。

【0082】

このようにして得られたシリカ／有機ポリマー複合体薄膜は、誘電率も低く、厚膜形成性があるので、このままで配線の絶縁部分として用いることもできるし、薄膜以外の用途、たとえば光学的膜や構造材料、フィルム、コーティング材などとして使用することも可能である。しかし、LSI多層配線の絶縁物としてさらに誘電率の低い材料を得ることを目的として、多孔性シリカ薄膜に変換することが好ましい。

【0083】

シリカ／有機ポリマー複合体薄膜から絶縁性の多孔性シリカ薄膜へは、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜からポリマーを除去することによって行う。この時に、シリカ前駆体のゲル化反応が十分に進行していれば、シリ

In the polymer elimination process which is a post process when temperature is lower than 100 degrees C, a polymer begins to be removed before a gelling fully advances, therefore, as a result, the high-densification of a coating film will happen.

Moreover, when higher than 300 degrees C, it is, it is easy to form a huge void, the homogeneity of a silica / organic polymer composite-body thin film which it mentions later falls.

[0082]

Thus, the dielectric constant of the obtained silica / organic polymer composite-body thin film is also low, and there is a thick-film formation, therefore, as it is, it can also use as insulated part of wiring.

It can also use it as applications other than a thin film, for example, an optical film and a structural material, a film, a coating material, etc.

However, it is desirable to convert into a porous silica thin film for the purpose of obtaining the material as an insulator of a LSI multilayer interconnection a dielectric constant is still lower.

[0083]

To an insulating porous silica thin film, it carries out from a silica / organic polymer composite-body thin film by removing a polymer from a silica / organic polymer composite-body thin film.

At this time, if the gelling reaction of the silica precursor is fully advancing, the region which

カ／有機ポリマー複合体薄膜中の有機ポリマーが占有していた領域が、多孔性シリカ薄膜中の空孔としてつぶれずに残る。その結果、空隙率が高く、誘電率の低い多孔性シリカ薄膜を得ることができる。

【0084】

有機ポリマーを除去する方法としては、加熱、プラズマ処理、溶媒抽出などが挙げられるが、現行の半導体素子製造プロセスにおいて容易に実施可能であるという観点からは、加熱がもっとも好ましい。この場合、加熱温度は用いる有機ポリマーの種類に依存し、薄膜状態で単に蒸散除去されるもの、有機ポリマーの分解を伴って焼成除去されるもの、およびその混合した場合があるが、通常の加熱温度は300～450℃、好ましくは350～400℃の範囲である。300℃よりも低いと有機ポリマーの除去が不十分で、有機物の不純物が残るため、誘電率の低い多孔性シリカ薄膜が得られない危険がある。また汚染ガス発生量も多い。逆に450℃よりも高い温度で処理することは、有機ポリマーの除去の点では好ましいが、半導体製造プロセスで用いるのは極めて困難である。

the organic polymer in a silica / organic polymer composite-body thin film occupied will remain, without being crushed as a porosity in a porous silica thin film.

As a result, a porosity is high and it can obtain the low porous silica thin film of a dielectric constant.

[0084]

Heat, a plasma processing, a solvent extraction, etc. are mentioned as method of removing an organic polymer.

However, from a viewpoint that it can implement easily in the present semiconductor-element manufacture process, heat is the most desirable.

In this case, it depends for heating temperature on the kind of organic polymer to be used, that by which transpiration elimination is only carried out by a thin film condition, the thing by which baking processing elimination is carried out with a degradation of an organic polymer, and that case where it mixes exist.

However, the usual heating temperature is 300 - 450 degrees C, preferably it is the range of 350 - 400 degrees C.

If lower than 300 degrees C, elimination of an organic polymer is inadequate, and in order that the impurity of an organic substance may remain, there are danger of the low porous silica thin film of a dielectric constant not being obtained.

Moreover, there are also many amounts of contamination gassings.

Conversely, it is desirable to treat at temperature higher than 450 degrees C in

respect of elimination of an organic polymer. However, it is very difficult to use in a semiconductor manufacture process.

【0085】

加熱時間は10秒～24時間の範囲で行うことが好ましい。好ましくは10秒～5時間、特にこの好ましくは1分～2時間である。10秒より短いと有機ポリマーの蒸散や分解が十分進行しないので、得られる多孔性シリカ薄膜に不純物として有機物が残存し、誘電率が低くならない。また通常熱分解や蒸散は24時間以内に終了するので、これ以上長時間の加熱はあまり意味をなさない。加熱は窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性雰囲気下で行うのが好ましい。空気または酸素ガスを混入させたりといった酸化性雰囲気下で行うことも可能であるが、この場合には該酸化性ガスの濃度を、シリカ前駆体がゲル化する前に有機ポリマーが実質的に分解しないような濃度に制御することが好ましい。また雰囲気中にアンモニア、水素などを存在させ、シリカ中に残存しているシラノール基を失活させることによって多孔性シリカ薄膜の吸湿性を低減させ、誘電率の上昇を抑制することもできる。

[0085]

As for a heat time, it is desirable to carry out in 10 second-24 hours.

Preferably it is 10 second-5 hours, most preferably, it is 1 minute-2 hours.

Since transpiration or a degradation of an organic polymer will not advance enough if shorter than 10 seconds, an organic substance remains as an impurity in the porous silica thin film obtained, a dielectric constant does not become low.

Moreover, it usually completes thermal decomposition and transpiration within 24 hours, therefore, heat of a more than [this] long time seldom makes an implication.

It is desirable to perform heat by inert atmospheres, such as nitrogen, argon, and helium.

Although it can also carry out by the oxidative atmosphere of mixing air or oxygen gas, it is desirable to control concentration of this oxidizing gas in this case to concentration which an organic polymer does not degrade substantially before the silica precursor gelatinizes.

Moreover, it lets ammonia, hydrogen, etc. exist in atmosphere.

It reduces the hygroscopic property of a porous silica thin film by deactivating the silanol group which remains in a silica.

It can also control a raise of a dielectric constant.

【0086】

以上の加熱条件下で本発明の有機ポリマーを除去した後の多孔性シリカ薄膜中の残渣ポリマー量は著しく低減されるので、先述したような有機ポリマーの分解ガスによる上層膜の接着力の低下や剥離などの現象がおこらない。尚、本発明の塗布組成物中の有機ポリマーがポリエーテルブロックコポリマーとシリカ前駆体に対して化学的に不活性な末端基を有するポリマーとを包含することで、さらにその効果が顕著になる。

【0087】

本発明はシリカ／有機ポリマー複合体薄膜を形成するステップを経た後ポリマーを除去するステップを上記条件下で行うものであれば、そのステップの前後に任意の温度や雰囲気によるステップを経ても問題はない。本発明において加熱は、半導体素子製造プロセス中で通常使用される枚葉型縦型炉あるいはホットプレート型の焼成システムを使用することができる。もちろん、本発明の製造工程を満足すれば、これらに限定されるものではない。

[0086]

The amount of residue polymers in the porous silica thin film after removing the organic polymer of this invention on the above heat conditions is reduced remarkably, therefore, it is based on the cracked gas like the mentioned above organic polymer].

Phenomena, such as a decline of the adhesive strength of the upper membrane and exfoliation, do not start.

In addition, the effect becomes remarkable further because the organic polymer in the application composition of this invention includes a polyether block copolymer and the polymer which has a chemically inactive terminal group to the silica precursor.

[0087]

If this invention performs the step which removes a polymer on the above-mentioned conditions after passing through the step which forms a silica / organic polymer composite-body thin film, it will be satisfactory also passing through the step by the temperature and atmosphere where it is as desired before and after the step.

Heat can use the sheet-feed type vertical furnace or the hotplate type baking processing system usually used in a semiconductor-element manufacture process in this invention.

Of course, if the production process of this invention is satisfied, it will not be limited to these.

【0088】

以上、本発明の多孔性シリカ薄膜を用いることにより、機械強度が高く、かつ誘電率が十分に低いLSI用の多層配線用絶縁膜が成膜できる。本発明の多孔性シリカ薄膜の比誘電率は、通常2.8～1.2、好ましくは2.3～1.2、さらに好ましくは2.3～1.6である。この比誘電率は本発明の塗布組成物中の(B)成分の含有量により調節することができる。また、本発明の多孔性薄膜中には、BJH法による細孔分布測定において、20nm以上の空孔は実質上認められず、層間絶縁膜として好適である。通常10nm以上の孔は存在しない。

【0089】

本発明により得られる多孔性シリカ薄膜は、薄膜以外のバルク状の多孔性シリカ体、たとえば反射防止膜や光導波路のような光学膜や触媒担体はじめ断熱材、吸収剤、カラム充填材、ケーシング防止剤、増粘剤、顔料、不透明化剤、セラミック、防煙剤、研磨剤、歯磨剤などとして使用することも可能である。

【0090】

【発明の実施の形態】

[0088]

As mentioned above, the thing for which it uses the porous silica thin film of this invention, a mechanical strength is high, and it can form the insulation film for multilayer interconnections for LSI with a sufficiently low dielectric constant.

The dielectric constant of the porous silica thin film of this invention is usually 2.8-1.2, preferably it is 2.3-1.2, furthermore, preferably it is 2.3-1.6.

It can adjust this dielectric constant by the content of the (B) component in the application composition of this invention.

Moreover, in the porous thin film of this invention, it sets to the pore distribution measurement by BJH method, porosity 20 nm or more is not observed substantially, but is suitable as an interlayer insulation film.

Usually, hole 10 nm or more does not exist.

[0089]

It can also use the porous silica thin film obtained by this invention at the porous silica body of the in the shape of a bulk other than a thin film, for example, anti-reflective coating, an optical film like a light guide, or the beginning of a catalyst support as a heat insulating material, an absorber, a column filling material, a caking preventive, a thickener, a pigment, an opacification agent, a ceramic, a smoke-prevention agent, an abrasive, a toothbrushing agent, etc.

[0090]

[EMBODIMENT OF THE INVENTION]

以下、本発明を実施例および比較例をもって具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。多孔性シリカ薄膜製造用の塗布組成物および薄膜の評価は下記の方法により行った。

(1) シリカ組成比

本発明では塗布組成物中に含まれる官能性基数の異なるアルコキシシラン等に由来する珪素原子を各々 ^{29}Si -NMRによるシグナルの面積から算出した数値で表し、それらを対比することで塗布組成物中に含まれるアルコキシシラン等の組成比としている。また、その塗布組成物を用いて製造される絶縁性薄膜中のアルコキシシラン等から得られるシリカの組成比も同様の測定方法で得ている。

【0091】

一例として、アルコキシシランとしてテトラエトキシシラン (TEOS)、ジメチルジエトキシシラン (DMDES) 及びビス (トリエトキシシリル) エタン (BSE) を用いた場合の薄膜中のDMDES起因のSi原子のモル% (シリカ組成比) の算出法を説明する。
装置: JEOL-ラムダ400
測定モード: NNE

Hereafter, it specifically demonstrates this invention with an Example and Comparative Example.

The range of this invention is not limited at all by the these Example etc.

It performed the application composition for porous silica thin film manufacture, and evaluation of a thin film by the following method.

(1) Silica composition ratio

It expresses with the numerical value which computed respectively the silicon atom originating in the alkoxysilane with which the functional group number contained in an application composition in this invention differs from the area of the signal by ^{29}Si -NMR, it is considering it as composition ratios, such as an alkoxysilane contained in an application composition by contrasting them.

Moreover, it has also obtained the composition ratio of the silica obtained from the alkoxysilane in the insulating thin film manufactured using the application composition etc. by the similar measuring method.

[0091]

As an example, it demonstrates the method of computing mol % (silica composition ratio) of Si atom of the DMDES reason in the thin film at the time of using a tetra ethoxysilane (TEOS), a dimethyl diethoxysilane (DMDES), and the bis (triethoxysilyl) ethane (BSE) as an alkoxysilane.

Apparatus: JEOL-lambda 400

Measurement mode: NNE

Sample pipe: Outer diameter 10 mm, internal diameter 3 mm

試料管：外径 10 mm、内径 3 mm

(塗布組成物、薄膜とも D 化エタノール、TMS を少量添加)

積算回数：1300 回

PD (パルスディレイ) 250 秒

BF (ブロードニングファクター) 30 Hz

(An application composition and a thin film are small-amount adding about D-ized ethanol and TMS)

The number of times of total: 1300 times

PD (pulse delay) 250 seconds

BF(broadening factor) 30Hz

以上の測定装置および測定条件から得られた数値を用いて以下に示す計算式より算出する。

DMDES のモル% = $100 \times$

$(D0 + D1 + D2) / \{ (T0 + T1 + T2 + T3 + T4) + (D0 + D1 + D2) + 2 \cdot (B0 + B1 + B2 + B3) \}$

(式中、T0、D0 及び B0 はそれぞれ上記の装置で原料の TEOS、DMDES 及び BSE 中のエトキシ基が少なくとも一部加水分解されて水酸基となった化合物に帰属されるシグナル積分強度を表し、T1、D1 及び B1 は TEOS、DMDES 及び BSE 中の各 Si の一箇所が隣接の Si 原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表し、T2、D2 及び B2 は TEOS、DMDES、及び BSE 中の各 Si の二箇所が隣接の Si 原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表

It computes from the formula shown below using the numerical value acquired from the above measuring device and measurement conditions.

Mol % = $100 \times [\text{of DMDES}]$
 $(D0 + D1 + D2) / \{ (T0 + T1 + T2 + T3 + T4) + (D0 + D1 + D2) + 2 \cdot (B0 + B1 + B2 + B3) \}$

(T0, D0, and B0 each, expressing the signal integrated intensity which belongs to the compound which the at least one part hydrolysis of the ethoxy group in TEOS of a raw material, DMDES, and BSE was carried out with an above apparatus, and became a hydroxyl group in the Formula.)

T1, D1, and B1 express the integrated intensity of the signal which belongs to the group which one place of each Si in TEOS, DMDES, and BSE connects together through an adjacent Si atom and an oxygen atom, and is formed, t2, D2, and B-2 express the integrated intensity of the signal which belongs to the group which two places of each Si in TEOS, DMDES, and BSE connect together through an adjacent Si atom and an oxygen atom, and is formed, t3 and B3 express the integrated intensity of the signal

し、T 3 及び B 3 は T E O S 及び B S E 中の S i の三箇所が隣接の S i 原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表し、T 4 は T E O S 中の S i の四箇所が隣接の S i 原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表す)。

which belongs to the group which three places of Si in TEOS and BSE connect together through an adjacent Si atom and an oxygen atom, and is formed, t4 expresses the integrated intensity of the signal which belongs to the group which four places of Si in TEOS connect together through an adjacent Si atom and an oxygen atom, and is formed.

【0092】

(2) 比誘電率

ソリッドステートメジャーメント社製 S S M 4 9 5 型自動水銀 C V 測定装置を用いて測定した。

(3) 膜厚測定

理学電機製 RINT 2500 を用いて測定した。測定条件は、発散スリット：1/6°、散乱スリット：1/6°、受光スリット：0.15mm で検出器（シンチレーションカウンタ）の前にグラフィイトモノクロメータをセットした。管電圧と管電流は、それぞれ 40kV と 50mA で測定したが、必要に応じて変えることができる。また、ゴニオメータの走査法は 2 θ / θ 走査法で、走査ステップは 0.02° とした。

(4) ヤングモジュラス

M T S Systems Corporation 社製ナノインデント DCM で測定した。測定方法は、バーコビ

[0092]

(2) Dielectric constant

It measured using the solid-state measurement company make SSM495 type automatic mercury CV measuring device.

(3) Thickness measurement

It measured using RINT 2500 made from a Rigaku electronic.

Measurement conditions set the graphite monochromator in front of the detector (scintillation counter) by divergent-slit:1/6 degrees, scattering slit:1/6 degrees, and reception slit:0.15 mm.

It each measured the lamp voltage and the tube current by 40kV and 50mA.

However, it is as required changeable.

Moreover, the scanning methods of a goniometer are 2 (theta) / (theta) scanning method, and it made the scanning step into 0.02 degrees.

(4) Young modulus

It measured by the nano indenter DCM by MTS Systems Corporation.

The measuring method stuffed the Berkovich

ツチ型のダイヤモンド製圧子を
試料に押し込み、一定荷重に達
するまで負荷したのちそれを除
き、変位をモニターすることに
より荷重-変位曲線を求めた。
表面はコンタクトステイフネス
が 200N/m になる条件で認識し
た。硬度の算出は、以下の式に
よる。

$$H = P / A$$

ここで、P は印加した荷重であ
り、接触面積 A は接触深さ h_c
の関数で次式により、実験的に
求めた。

【0093】

【数1】

$$A = 24.5 h_c^2 + \sum_{i=0}^{i-1} m \cdot h_c^{1/2^i}$$

type pressurizing piece made from a diamond
into the sample, and after carrying out a load
until it reached the fixed load, it required for the
load-displacement curve by monitoring a
displacement except for it.

The contact stiffness has recognized the
surface on the conditions which become 200
N/m.

Calculation of hardness is based on the
following formulas.

$$H = P / A$$

Here, P is the impressed load.

By following Formula, it required for the contact
area A experimentally with the function of the
contact depth h_c .

[0093]

[EQUATION 1]

【0094】

この接触深さは圧子の変位 h と
次の関係にある。

$$h_c = h - \epsilon P / S$$

ここで ϵ は 0.75、S は除荷曲線
の初期勾配である。ヤングモジ
ュラスの算出はスネドンの式に
よって求めた。

$$E_r = (\sqrt{\pi} \cdot S) / 2\sqrt{A}$$

[0094]

This contact depth has the displacement h of a
pressurizing piece, and the following relation.

$$H_c = h - (\epsilon) P / S$$

(epsilon) is 0.75 and S is the initial-stage
gradient of a unloading curve here.

Calculation of a young modulus was peevish
and it calculated for it by a boss's formula.

$$E_r = (\text{SQUARE-ROOT-OF } (\pi) \cdot S) / 2$$

SQUARE-ROOT-OF A

ここで、複合弾性率 E_r は次式で表される。

$$E_r = [(1 - \nu_s^2) / E_s + (1 - \nu_i^2) / E_i]^{-1}$$

ここで、 ν はポアソン比、添字 S はサンプル、 i は圧子を表す。本発明では $\nu_i = 0.07$ 、 $E_i = 1141 \text{ GPa}$ 、また本材料のポアソン比は未知であるが $\nu_s = 0.18$ としてサンプルのヤングモジュラス E_s を算出した。尚、本発明におけるヤングモジュラスは、 $0.8 \mu \sim 1.2 \mu \text{ m}$ の膜厚で測定した。(5) ガス発生量：島津製作所 TGA-50 を用いて熱重量分析 (TGA) を行い、室温から 20°C / 分で 425°C まで昇温し、 425°C で 60 分間保持した前後の重量減少率 (重量%) をガス発生量とした。

Here, the composite coefficient of elasticity E_r is expressed with following Formula.

$$E_r = [(1 - (\nu_u)s^2) / E_s + (1 - (\nu_u)i^2) / E_i]^{-1}$$

Here, (ν_u) is a Poisson's ratio and Subscript S is a sample, i expresses a pressurizing piece.

In this invention, although $(\nu_u)_i = 0.07$, $E_i = 1141 \text{ GPa}$, and the Poisson ratio of this material were unknown, they computed the young modulus E_s of a sample as $(\nu_u)_s = 0.18$. In addition, it measured the young modulus in this invention by 0.8 micron - 1.2 micrometer film thickness.

(5) The amount of gassings : conduct a thermomechanical analyses (TGA) using Shimadzu TGA-50, and temperature_raise from room temperature to 425 degrees C by 20 degree-C/min , it made the weight percentage reduction (weight%) before and after maintaining for 60 minutes at 425 degrees C into the amount of gassings.

【0095】

[0095]

【実施例 1】

テトラエトキシシラン 16.5 g、ジメチルジエトキシシラン 5.0 g、ビス (トリエトキシシリル) エタン 14.1 g、エタノール 58.8 g、水 40.5 g、 0.1 mol/l の硝酸 8.3 g を混合し、 40°C にて 6 時間攪拌し反応させた。該溶液 45 g をとり、乳酸エチル 2

[EXAMPLE 1]

It mixes tetra ethoxysilane 16.5g, dimethyl diethoxysilane 5.0g, bis (triethoxysilyl) ethane 14.1g, ethanol 58.8g, 40.5g of water, and 8.3g of 0.1 mol/l nitric acid, it stirred for 6 hours and made it react at 40 degrees C .

It takes 45g of this solution, adds 20g of ethyl lactates, and distills the solvent in 50 degrees C and 50 mmHg , after concentrating to 18.1g, it added 5.6g of water, and ethanol 0.78g, and

0 gを加え、5.0℃、5.0 mm Hgにて溶媒を留去し、1.8 gまで濃縮した後、水5.6 g、エタノール0.78 g、乳酸エチル3.08 gを加えた。得られた溶液のうち5 gにポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコール（数平均分子量6400、ポリプロピレングリコール部分の数平均分子量は3200）0.48 gを加え、本発明の塗布溶液を得た。該溶液中のジメチルジエトキシシラン等由来のSi原子は1.7モル%であった。当溶液を6インチシリコンウェハ上に3 ml滴下し、1500 rpmにて6.0秒間回転塗布した。その後空气中120℃にて1分間、窒素雰囲気下200℃にて1時間、続いて窒素雰囲気下400℃にて1時間加熱焼成して、膜厚が1.13 μ mの多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜の1 MHzにおける比誘電率は2.0、ヤングモジュラスは4.80 GPaであった。さらにガス発生量は2%未満であった。

【0096】

【実施例2】

ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコール0.48 gの

lactic acid ethyl 30.8g.

It added polyethyleneglycol polypropylene glycol polyethyleneglycol (number average molecular weight 6400 and number average molecular weight of polypropylene glycol part are 3200) 0.48g to 5g of the obtained solution, and obtained the application solution of this invention.

Si atom derived from the dimethyl diethoxysilane etc. in this solution was 1.7 mol %.

3 ml of these solutions are added dropwise on a 6 inch silicon wafer, it carried out the spin coating for 60 seconds in 1500 rpm.

After that, it is for 1 minute at 120 degrees C in air, it is at 200 degrees C under nitrogen atmosphere, it is at 400 degrees C under nitrogen atmosphere continuously for 1 hour.

It carries out heat baking processing for 1 hour, film thickness obtained the porous silica thin film which is 1.13 micrometer.

The dielectric constant in 1MHz of the obtained thin film was 2.0, and young moduluses were 4.80GPa(s).

Furthermore, the amount of gassings was 2 % less.

[0096]

[EXAMPLE 2]

It performed the operation as Example 1 that it was the same besides having replaced 0.42g of polyethyleneglycol polypropylene glycol

うち0.42gをポリエチレングリコールジメチルエーテル(数平均分子量600)で置き換えた以外には実施例1と同一の操作を行い、膜厚が0.70 μm の多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜の1MHzにおける比誘電率は2.1、ヤングモジュラスは5.70GPaであった。ガス発生量は1%未満であった。

polyethyleneglycol 0.48g by the polyethyleneglycol dimethyl ether (number average molecular weight 600), and film thickness obtained the porous silica thin film which is 0.70 micrometer.

The dielectric constant in 1MHz of the obtained thin film was 2.1, and young moduluses were 5.70GPa(s).

The amount of gassings was 1 % less.

【0097】

[0097]

【比較例1】

[COMPARATIVE EXAMPLE 1]

ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールの代わりにポリプロピレングリコール(数平均分子量3000)0.48gを用いた以外には実施例1と同一の操作を行い、膜厚が0.95 μm の多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜の1MHzにおける比誘電率は2.10、ヤングモジュラスは3.38GPaであり、実施例1および2と比較して誘電率は同程度であるが、機械強度は低いという結果であった。

It performed the operation as Example 1 that it was the same besides having used polypropylene glycol (number average molecular weight 3000) 0.48g instead of polyethyleneglycol polypropylene glycol, and film thickness obtained the porous silica thin film which is 0.95 micrometer.

The dielectric constant in 1MHz of the obtained thin film is 2.10, and young moduluses are 3.38GPa(s).

Compared with Example 1 and 2, the dielectric constant is comparable.

However, it was the result of saying that a mechanical strength is low.

【0098】

[0098]

【実施例3】

[EXAMPLE 3]

テトラエトキシシラン5.29gとジメチルジエトキシシラン

They are 1.00g and bis (triethoxysilyl) ethane 1.12g about tetra ethoxysilane 5.29g and a

を1.00gおよびビス(トリ
エトキシシリル)エタン1.1
2g、さらに数平均分子量が6
400のポリエチレングリコー
ルポリプロピレングリコールポ
リエチレングリコールブロック
コポリマー(ポリプロピレング
リコール部分の数平均分子量は
3200)を2.0g加え、さ
らに水8.1g、エタノール1
1.75gおよび0.1N硝酸
1.65gとを混合し、35℃
で3時間反応させたあとで、本
発明の塗布溶液を得た。該溶液
中のジメチルジエトキシシラン
等由来のSi原子は15モル%
であった。該溶液を6インチシ
リコンウェハー上に3ml滴下
し、1050rpmにて60秒
間回転塗布した。その後空气中
120℃にて1分間、窒素雰
囲気下200℃にて1時間、続い
て窒素雰囲気下400℃にて1
時間焼成して、膜厚が0.91
μmの多孔性シリカ薄膜を得
た。当薄膜の1MHzにおける
比誘電率は2.1、ヤングモジ
ュラスは5.50GPaであり、
ガス発生量は2%未満であっ
た。

【0099】

【比較例2】

メチルトリメトキシシラン2.4
3.6g、1,2-ビス(トリ

dimethyl diethoxysilane, furthermore, a number
average molecular weight adds 2.0g (the
number average molecular weight of the
polypropylene glycol part is 3200) of
polyethyleneglycol polypropylene glycol
polyethyleneglycol block copolymers of 6400,
furthermore, it mixes 8.1g of water, and ethanol
11.75g, and 1.65g of 0.1N nitric acid, after
making it react at 35 degrees C for 3 hours, it
obtained the application solution of this
invention.

Si atom derived from the dimethyl
diethoxysilane etc. in this solution was 15
mol %.

3 ml of this solution was added dropwise on the
6 inch silicon wafer, and it carried out the spin
coating for 60 seconds in 1050 rpm.

After that, at 120 degrees C in air.

At 200 degrees C under nitrogen atmosphere
for 1 minute.

It bake-processes at 400 degrees C under
nitrogen atmosphere continuously for 1 hour for
1 hour, film thickness obtained the porous silica
thin film which is 0.91 micrometer.

The dielectric constant in 1MHz of this thin film
is 2.1, and young moduluses are 5.50GPa(s).

The amount of gassings was 2 % less.

[0099]

[COMPARATIVE EXAMPLE 2]

To a mixed solution (methyl trimethoxysilane
243.6g, 1,2-bis (triethoxysilyl) ethane 214.5g,

エトキシシリル)エタン 214.5 g、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 559.3 g、メチル-n-ペンチルケトン 239.7 g の混合溶液に、マレイン酸 1.0 g を水 162.0 g に溶かした水溶液を室温で 1 時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに 60 °C で 2 時間反応させたのち、減圧下で全溶液量 1,000 g となるまで濃縮し、固形分含有量 20% のポリシロキサソールを得た。尚、この場合の固形分濃度は、シリカ前駆体が完全に加水分解および縮合反応したものをシリカの固形分として計算した。

propylene-glycol mono propylether 559.3g, and methyl- n- pentyl ketone 239.7g, the aqueous solution which dissolved 1.0g of maleic acid in 162.0g of water was added dropwise over 1 hour at room temperature. It concentrates after making it react by 60 (degree C) further after completion of dripping for 2 hours a blend until it is set to the total amount 1 of solutions, and 000g under reduced pressure, it obtained the sol of 20% of solid-content contents. a polysiloxanesol In addition, solid-content concentration in this case, the silica precursor It hydrolyzes completely. And It calculated one carried out the condensing reaction as a solid content of a silica.

【0100】

上記で得たポリシロキサソール 100 g に、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマー (三洋化成 (株) 製、ニューポール 61 (HO-PEO 2-PPO30-PEO2-OH 相当) 8.6 g を添加し、得られた混合物を 8 インチシリコンウェハ上にスピンコート法により塗布し、大気中 80 °C で 5 分間、次いで窒素下 200 °C で 5 分間加熱したのち、さらに真空下で 340 °C、360 °C、380 °C の順でそれぞれ 30 分間ずつ加熱し、さらに真空下 425 °C で

[0100]

100g polysiloxanesol obtained above, polyoxyethylene-polyoxypropylene-polyoxyethylene block copolymer (adding the Sanyo-Kasei make and new pole 61 (equivalent for HO-PEO 2-PPO30-PEO2-OH) 8.6g)

It applies the obtained blend with a spin coat method on a 8 inch silicon wafer, it is 80 degrees C in atmospheric air, and is for 5 minutes, subsequently, after heating for 5 minutes at 200 degrees C under nitrogen, furthermore, in vacuum in order (340 degree C, 360 degrees C, and 380 degrees C).

Respectively, every 30-minutes, it heats, furthermore, it heats at 425 degrees C under vacuum for 1 hour, it formed the colorless and transparent film.



1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。得られた薄膜の比誘電率は2.4、ヤングモジュラスは4.1GPaであり、またガス発生量は2%以上であった。

The dielectric constant of the obtained thin film is 2.4, and young moduluses are 4.1GPa(s). Moreover, the amount of gassings was 2 % or more.

【0101】

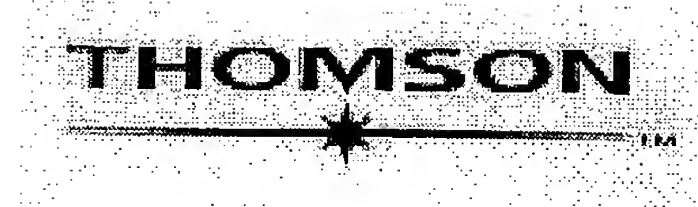
[0101]

【発明の効果】

本発明による多孔性シリカ薄膜は、比誘電率が十分に低く安定で、半導体素子の銅配線工程におけるCMP工程に十分耐え、ビア形成時のガス発生が少ないので、LSI多層配線用基板や半導体素子の絶縁膜用として最適である。

[ADVANTAGE OF THE INVENTION]

A dielectric constant is enough low stable, and it bears enough the CMP process in the copper-wiring process of a semiconductor element, and since the porous silica thin film by this invention has few gassings at the time of beer formation, it is the optimal as an object for the insulation film of the base plate for LSI multilayer interconnections, or a semiconductor element.



THOMSON DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Thomson Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"THOMSONDERWENT.COM" (English)

"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)